FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

134. BAND

DRITTES HEFT

MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1951

Z.anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**
erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Arbeiten sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 24 92 51

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2

Band 134 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 3

Originalabhandlungen.

Seite

Schulek, E., J. Laszlovszky, L. G. Molnár und **E. Zapp,** Neue Verfahren zur jodometrischen Bromidbestimmung über Bromcyan. Mit 2 Textabbildungen 161

Pohl, H., Die Photometrische Bestimmung geringer Arsengehalte von Blei und seinen Legierungen. Mit 3 Textabbildungen 177

Zahn, H., und **A. Würz,** Zur quantitativen Bestimmung von Phenolen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol 183

Schöniger, W., H. Lieb und **K. Gaßner,** Die mikroanalytische Bestimmung der Carbonylgruppe 188

Schleicher A., Verfahrenswerte analytischer Methoden. Mit 2 Textabbildungen 192

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der L. Eötvös-Universität, Budapest (Ungarn).

Neue Verfahren zur jodometrischen Bromidbestimmung über Bromcyan.

Von
E. Schulek, J. Laszlovszky, L. G.-Molnár und Erika Zapp.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 28. Juni 1951.)

Vor etwa 2 Jahren hat E. Schulek ein neues Prinzip der jodometrischen Bromidbestimmung[1] veröffentlicht, das auch zur Lösung anderer analytischer Probleme (Hypobromitbestimmung neben Hypochlorit, Chloritbestimmung neben Hypochlorit[2] usw.) sich anwenden ließ. In der erwähnten Arbeit von E. Schulek sind nur Mikroverfahren zur Bromidbestimmung mitgeteilt worden. Diesmal wollen wir zeigen, wie das neue Prinzip zur Lösung praktischer Aufgaben: Bromidbestimmung in See-, Mineral- und Trinkwasser, in Kochsalz, in Salzen der Staßfurter Salzlager, in Jodsalzen des Handels, in tierischen Organen, in Laboratoriumsluft usw. sich anwenden läßt.

Wir halten es allerdings für notwendig, das Prinzip der neuen Verfahren kurz zusammenzufassen, damit die Methode in ihren Einzelheiten leicht verständlich wird.

Versetzt man eine saure oder alkalische Cyanidlösung mit freiem Chlor oder Brom (Chlor- oder Bromwasser), so entsteht Chlor- bzw. Bromcyan. Wird Jod unter gleichen Verhältnissen mit Cyaniden vermengt, so ist das Entstehen des Jodcyans an einen bestimmten p_H-Wert (etwa 8—12) gebunden. In saurer Lösung entsteht das Jodcyan nur durch Einwirkung oxydierender Stoffe. — Die Reaktionen können durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$CN' + Cl_2 = ClCN + Cl' \quad (1)$$
$$CN' + Br_2 = BrCN + Br' \quad (2)$$
$$CN' + J_2 = JCN + J' \quad (3)$$

BrCN und JCN sind imstande, das Jodid-Ion zu freiem Jod zu oxydieren:

$$BrCN + 2\,J' = J_2 + CN' + Br' \quad (4)$$
$$JCN + J' = J_2 + CN' \quad (5)$$

Entsprechend den Gleichungen (4) und (5) muß angenommen werden, daß BrCN bzw. JCN, wenn auch in kleinem Maß, in wäßriger Lösung positiv geladenes Halogen enthalten, welcher Umstand mit der Bezeichnung $Br^{+\delta} \cdot CN$ bzw. $J^{+\delta} \cdot CN$ ausgedrückt werden kann. Die

„Elektromerie" dieser Cyanhalogenverbindungen wurde von R. H. Clark und H. R. L. Streight[3] an ihrem elektrochemischen Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln nachgewiesen. Eine solche „Elektromerie" des Chlorcyans ist nach den Angaben der Literatur[4] nicht bekannt. Diesbezügliche Untersuchungen wurden erst von E. Schulek und E. Pungor[5] ausgeführt. Sie nehmen an, daß das schon von anderen Autoren[6] beobachtete, allerdings vorübergehende jodausscheidende Vermögen des Chlorcyans auch auf das „elektromere" Verhalten* desselben zurückzuführen sei. Die durch die Gleichungen (6) und (7) ausgedrückten Gleichgewichte sind also

$$Br^{+\delta}\text{–}CN \rightleftharpoons Br^{-\delta}\text{–}CN \tag{6}$$

$$J^{+\delta}\text{–}CN \rightleftharpoons J^{-\delta}\text{–}CN \tag{7}$$

in wäßrigen Lösungen stark nach links, das Gleichgewicht (8) des Chlorcyans ist

$$Cl^{+\delta}\text{–}CN \rightleftharpoons Cl^{-\delta}\text{–}CN \tag{8}$$

dagegen unter den gleichen Bedingungen nach rechts verschoben. Das mit der Gleichung (8) bezeichnete Gleichgewicht ist stark temperatur- und p_H-abhängig[5]. Dieser Umstand macht es nun möglich, BrCN bzw. JCN auch in Gegenwart von ClCN jodometrisch zu ermitteln.

Es ist endlich noch von Wichtigkeit zu wissen, daß das aus dem Bromid-Ion durch überschüssiges Chlor hergestellte BrCl in wäßriger Lösung mit Cyanid-Ion immer unter Bildung von Bromcyan und Chlorid-Ion reagiert:

$$BrCl + CN' = BrCN + Cl' \tag{9}$$

Dieses Verhalten kann mit Recht dem „elektromeren" Verhalten des Bromchlors zugeschrieben werden.

$$Br^{+\delta}\text{–}Cl \rightleftharpoons Br^{-\delta}\text{–}Cl \tag{10}$$

Die beschriebenen Tatsachen bzw. Erfahrungen haben es ermöglicht, das folgende neue jodometrische Bromidbestimmungsverfahren auszuarbeiten:

Zu der gegen Methylrot neutralen bromidhaltigen Lösung wird bromfreies (!) Chlorwasser hinzugefügt, bis die vom ausgeschiedenen Brom rotbraune Farbe der Lösung in eine strohgelbe übergeht (Bildung von BrCl). Nun wird der Flüssigkeit eine frisch bereitete 5%ige KCN-Lösung im Überschuß hinzugefügt, um das BrCl in Bromcyan und Chlorid-Ion, das überschüssige Chlor in Chlorcyan und Chlorid-Ion umzuwandeln. Man wartet 2 min. In dieser Zeit setzt sich das jodidaktive Chlorcyan, das an der blaßgelben Farbe der Lösung zu erkennen ist, sicher in das jodidinaktive Chlorcyan um. Ein allzulanges Warten ist aber zu vermeiden, da das Bromcyan leicht in Bromid- und Cyanat-Ion hydrolysiert. Deshalb wird beim Arbeiten mit 0,01 oder 0,1 n Lösungen empfohlen, in der gegen Methylrot neutralen Bromidlösung eine entsprechende Menge Borsäure aufzulösen. Nach

* Über unsere Auffassung der „elektromeren" Erscheinungen, bzw. über unsere Arbeitshypothese auf diesem Gebiet gedenken wir demnächst eine umfassende Arbeit zu veröffentlichen.

2 min Wartezeit gibt man KJ in die Lösung, säuert mit Salzsäure an, wartet weitere 20 min und titriert dann das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung. Das Titrieren wird langsam ausgeführt, damit das Thiosulfat auch nicht vorübergehend in einen Bromcyan-Überschuß gelangt, denn dies könnte zu Nebenreaktionen (Sulfatbildung!) führen. Als Indicator wird eine mit Salicylsäure aufgeschlossene bzw. konservierte Stärkelösung[1] benutzt.

Ein besonderes Gewicht soll auf die Bromidfreiheit der angewandten Reagenzien insbesondere des Chlorwassers gelegt werden. Es wird dringend angeraten, sich von der Bromidfreiheit der Reagenzien in „Leerversuchen" zu überzeugen. Die zur Herstellung des Chlorwassers dienende Salzsäure ist fast immer bromidhaltig, sie soll daher zuerst von der Bromwasserstoffsäure befreit werden. Der mit dem gleichen Teil Wasser verdünnten 38%igen Salzsäure fügt man einige Milliliter Chlorwasser zu, kocht das Chlor aus, und reinigt die Säure durch Destillation, aus einer mit Glasschliff versehenen Apparatur[13]. Als Oxydationsmittel zur Chlordarstellung wird Kaliumpermanganat gebraucht.

Das soeben beschriebene Verfahren wird durch Jodide sowie durch Mangan- und Eisen-Ionen usw. gestört. Das Entfernen der störenden Ionen wäre aber zu umständlich, so daß es zweckmäßiger erscheint, das zu bestimmende Brom zu isolieren. Dies kann durch Destillation erfolgen. Sind nur Jodide vorhanden, so müssen diese noch vor der Bromdestillation mit Hilfe von salpetriger Säure freigemacht und samt der salpetrigen Säure ausgekocht werden. Spuren von Jodiden stören allerdings nicht, da diese bei der Bromidoxydation zu den unter den angegebenen Verhältnissen (Destillation!) nicht flüchtigen Jodaten oxydiert werden.

Das Isolieren des Broms durch Destillation ist nicht neu. L. W. Winkler[7] beschreibt ein recht gut brauchbares Destillationsverfahren unter Verwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel zur Bromidbestimmung in Mineralwässern. Destilliert wird aus einer in bezug auf Schwefelsäure 4 normalen Lösung. Die Methode hat aber den Nachteil, daß in Gegenwart von mehr als 10 mg/100 ml Chlorid die Trennung durch Destillation wiederholt werden muß. Nach F. L. Hahn[8] kann eine derartige Trennung der erwähnten Halogene, schon wegen des kleinen Unterschiedes der bezüglichen Redoxpotentiale, nie eine vollständige sein. Und eben deshalb halten wir das eingangs beschriebene Prinzip zur Bromidbestimmung als besonders geeignet, da bei diesem eine vom Chlor abweichende Eigenschaft des Broms benutzt wird. Wird also eine Permanganatdestillation nach Winkler zwecks Isolierung der Bromide vorgenommen, so erübrigt sich eine zweite Destillation, da ein Mitübergehen von Chlor sogar erwünscht erscheint. Das Erscheinen von Chlor beweist, daß kein Brom zurückgeblieben ist. Man kann sogar die Oxydation statt mit Permanganat mit Chlor

(bromfreien Chlorwasser) vornehmen, da das BrCl wegen seiner größeren Tension leichter als das reine Brom aus der Reaktionsflüssigkeit ausgekocht werden kann.

Nun sollen die von uns bei der Lösung der angeführten praktischen Aufgaben befolgten Verfahren in jenen Ausführungsformen angegeben sein, die sich am besten bewährt haben.

Beschreibung der Verfahren.

Nötige Reagenzien: *Gesättigtes (bromfreies!) Chlorwasser* wird aus bromfreier 20%iger Salzsäure (Herstellung s. S. 163) und $KMnO_4$ frisch bereitet.

5%ige KCN-Lösung wird aus analysenreinem KCN frisch bereitet.

Borsäure (fest) gewinnt man aus analysenreiner Handelsware durch Umkrystallisieren aus schwach salzsaurer Lösung.

10%ige Salzsäure (bromidfrei!). Man verdünnt die durch Chlorbehandlung und Destillation gereinigte 20%ige Salzsäure.

Kaliumjodid, krystalliert, analysenrein.

1%ige Stärkelösung wird nach Vorschrift von E. Schulek[1] bereitet.

0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung konserviert man mit 1% Isobutylalkohol.

Reagenzien in Spezialfällen: *0,1 n $KMnO_4$-Lösung.*

0,1 m salpetrige Säure. Man löst 0,70 g $NaNO_2$ in 90,0 ml Wasser und versetzt die Lösung mit 10,0 ml n Salzsäure.

0,01 m salpetrige Säure. Durch Verdünnung aus 0,1 m salpetriger Säure bereitet.

50%ige H_2SO_3. Zu 3 Volumteilen Wasser werden vorsichtig 2 Volumteile analysenreiner konzentrierter Schwefelsäure unter guter Kühlung und unter Umschwenken zugefügt.

H_2SO_3-Lösung (gesättigt). Mit aus $NaHSO_3$ und H_2SO_4 entwickeltem SO_2 gesättigtes Wasser.

KOH in Perlenform. Analysenrein, jodid- und bromidfrei!

0,002 bzw. 0,0005 n $Na_2S_2O_3$-Lösung mit dem Faktor 1,000 werden bei Bedarf aus frisch [auf $KH(JO_3)_2$] eingestellter 0,01 n Lösung durch Verdünnen mit ausgekochtem Wasser hergestellt.

Bestimmung des Bromidgehaltes vom Seewasser und von Mineralwässern.

Zwecks Bestimmung des Bromidgehaltes ist es vorteilhaft, das Brom nach erfolgter Oxydation durch Destillieren zu isolieren. Zu diesem Behufe ist der Apparat von E. Schulek und G. Vastagh[9] besonders zu empfehlen. Als Destillierkolben werden Kjeldahl-Kolben von 100 bzw. 250 ml-Inhalt verwendet, in welche der Destillieraufsatz mit Kugelkühler eingeschliffen ist. Der Destillieraufsatz enthält ein angeschmolzenes Trichterchen mit Dreiweghahn, welches ein Zulassen von Flüssigkeiten auch während des Destillierens erlaubt. Als Vorlage dient meist ein Erlenmeyer-Kolben mit Glasstopfen von etwa 50 ml Inhalt. Manchmal ist ein schlankes, langhalsiges, zylindrisches Kölbchen von 50 ml Inhalt (Abb. 1) vorzuziehen.

Aus dem zweckmäßig vorbereiteten, nötigenfalls filtrierten Untersuchungswasser (Seewasser, Mineralwasser) wird eine 0,2—4 mg Brom entsprechende Menge in den 100 ml-Destillierkolben des Apparates genau eingewogen und auf etwa 60 ml ergänzt. — Größere Flüssigkeitsmengen werden mit NaOH alkalisch

gemacht, in einer Platinschale auf dem Wasserbad zuerst entsprechend eingeengt, nötigenfalls zur Trockne eingedampft, scharf getrocknet und in Gegenwart von organischen Stoffen bei beginnender Rotglut bis zur Verkohlung vorsichtig geglüht. Der Rückstand wird mehrmals mit einigen Millilitern heißen Wassers ausgezogen und durch ein Papierfilter von 5 cm Durchmesser in den 100 ml-Destillierkolben filtriert. — Der Kolbeninhalt wird mit Salzsäure gegen Methylrot genau neutralisiert (CO_2 auskochen!).

Die nächste Aufgabe ist das Entfernen des etwa in größerer Menge vorhandenen Jods. — Da das Seewasser (Adriatisches Meer!) nach Winklers Angaben nur etwa 0,05 mg/l, nach anderen Angaben nicht mehr als 2 mg/l enthält, erübrigt sich gewöhnlich das Entfernen des Jods. Die zur Brombestimmung gelangende Seewassermenge — etwa 25 ml Adria-Seewasser — enthält neben etwa 2 mg Brom höchstens 1,5 μg Jod, das im Laufe der Destillation in Gegenwart von oxydierenden Stoffen glatt zu Jodat oxydiert wird. — Mineralwasser oder Seewasser mit unbekanntem Jodgehalt muß man dagegen durch Auskochen mit salpetriger Säure jodfrei machen.

Abb. 1.

Zu diesem Zweck wird die etwa 60 ml betragende neutrale Lösung mit 0,6 ml n Salzsäure, dann mit 1—2 ml 0,1 m salpetriger Säure versetzt und unter Verwendung von Siedesteinchen (grobem Bimssteinpulver) destilliert. Den Schliff des Dest.-Apparates dichtet man mit sirupöser Phosphorsäure und fängt das Destillat in kleinen Reagensgläsern auf, deren Inhalt durch Ansäuern mit Salzsäure und Schütteln mit einigen Tropfen $CHCl_3$ auf Jod geprüft wird. Der Inhalt des Destillierkolbens wird zeitweise auf 60 ml ergänzt. Wenn das Jod nicht gänzlich ausgekocht ist, versetzt man abermals mit salpetriger Säure und wiederholt das Auskochen. Nach dem Entfernen des Jods muß auch die salpetrige Säure ausgekocht werden; man prüft mit der bekannten Jodstärkereaktion auf Vollständigkeit des Auskochens.

Die jodid- und nitritfreie Wasserprobe ist nun zur Bromdestillation vorbereitet. Als Oxydationsmittel zu freiem Brom kann eine 0,1 n $KMnO_4$-Lösung oder ein frisch bereitetes, bromfreies Chlorwasser gebraucht werden.

I. Destillation mit $KMnO_4$, als Oxydationsmittel.

Man versetzt die auf 60 ml ergänzte Untersuchungslösung mit 15 ml 50%iger Schwefelsäure, füllt das Trichterrohr des angeschmolzenen Trichterchens mit Wasser und verwendet als Vorlage einen Erlenmeyer-Kolben von etwa 50 ml Inhalt mit Glasstopfen, welcher zuvor mit etwa 4—5 ml Wasser und 2—3 Tropfen gesättigter schwefliger Säure beschickt worden ist. Der Schliff des Destillierkolbens wird wieder mit konzentrierter Phosphorsäure gedichtet; die Vorlage wird sanft an das Kühlrohr des Apparates gedrückt und man beginnt mit dem Destillieren unter Zusatz von grobem Bimssteinpulver. Man kocht zuerst die Luft aus der Lösung. Ist dies geschehen, so steigt das Wasser im Kühlrohr. Nun wird unter ständigem Kochen tropfenweise soviel 0,1 n $KMnO_4$-Lösung in den Destillierkolben aus dem Trichterchen zufließen gelassen, bis die Rosafarbe des Kolbeninhaltes nach dem Auskochen des freigemachten Broms und etwa entstandenen

Chlors 20—30 sec bestehen bleibt. Es soll lieber mehr als weniger $KMnO_4$-Lösung zugesetzt werden. Man destilliert noch 2—3 min weiter. Brom und Chlor werden in der Vorlage zu Bromid bzw. Chlorid reduziert. Nach 2—3 min wird die im Trichterchen befindliche $KMnO_4$-Lösung durch entsprechendes Drehen des Dreiweghahns abgelassen. Durch Öffnen des Hahnes läßt man dann Luft in den Destillierkolben eindringen, spült das Kühlrohr in die Vorlage und befreit deren Inhalt von der überschüssigen schwefligen Säure durch Auskochen. In der abgekühlten und gegen Methylrot genau neutralisierten bromidhaltigen Flüssigkeit löst man etwa 0,3 g H_3BO_3 und fügt der Lösung tropfenweise so viel bromfreies Chlorwasser zu, daß die anfangs braune Farbe der Lösung in Strohgelb umschlägt. Dazu genügen gewöhnlich etwa 20—25 Tropfen Chlorwasser. Der Inhalt des mit seinem Glasstopfen verschlossenen Kolbens wird tüchtig durchgeschüttelt und dann mit halb so viel 5%iger KCN-Lösung versetzt, als man Chlorwasser gebraucht hat. Die Lösung wird abermals durchgeschüttelt. Während des Schüttelns wird der Kolbenstöpsel mehrmals gelockert, damit die den Schliff benetzende Flüssigkeit sich erneuert. Nach 2 min säuert man den Kolbeninhalt mit 2 ml 10%iger Salzsäure an, streut etwa 0,2 g KJ in den Kolben und titriert nach 20 min das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Verwendung von 2 Tropfen Stärkelösung als Endanzeiger. — 1 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0,3996 mg Brom.

Mit diesem Verfahren bestimmte einer von uns (L. G.-Molnár) den Bromgehalt des Adria-Seewassers. Die Probe war dieselbe, welche im Jahre 1914 L. W. Winkler untersucht hatte. Die Bestimmungen wurden in je 50,00 ml Probe ausgeführt. Die 12 Parallelversuche ergaben folgende Werte: 69,8; 69,5; 69,3; 69,2; 69,9; 68,5; 69,7; 69,8; 69,3; 69,2; 69,8; 69,5 mg, im Mittel 69,46 mg Bromid-Ion im Liter. (Der aus diesem Wert berechnete Bromquotient nach Knudsen beträgt 3,448, aus den Daten von Winkler ergibt sich der Wert 3,446, die Übereinstimmung ist also sehr gut.)

II. Destillation mit bromfreiem Chlorwasser als Oxydationsmittel.

Die Oxydation mit Chlorwasser wird von uns insbesondere zur Bromidbestimmung in Mineralwässern verwendet. Die von seinem Jodgehalt durch Auskochen mit salpetriger Säure (vgl. S. 165) befreite Wasserprobe — am besten etwa 0,2—4 mg Bromid-Ion entsprechend — wird in dem 100 ml-Destillationskolben mit Wasser auf 60 ml ergänzt. In Fällen, wo das Jodauskochen sich erübrigt, wird die auf 60 ml gebrachte Wasserprobe durch Hinzufügen von 0,6 ml n Salzsäure auf $p_H = 2$ eingestellt. Dies ist dringend anzuraten, damit der Bildung von Hypobromit oder Bromat vorgebeugt wird. Nach Hinzufügen von wenig grobem Bimssteinpulver, Dichten der Glasschliffe des Apparates mit wenig sirupöser Phosphorsäure und Anschluß der in diesem Falle vorteilhaften Vorlage Abb. 1, wird mit der Destillation begonnen.

Die mit 3—5 ml Wasser und mit etwa 0,3 g pulveriger Borsäure beschickte Vorlage wird in ein Eisstücke enthaltendes 200 ml-Becherglas gestellt und an das Kühlrohr sanft angedrückt. Man kocht nun wie oben beschrieben, bis die Luft

aus dem Apparat vollständig verdrängt worden ist, füllt frisch bereitetes, bromfreies Chlorwasser in das angeschmolzene Trichterchen und läßt davon eine — von dem zu bestimmenden Bromidgehalt abhängige Menge — zu dem siedenden Kolbeninhalt tropfen. Bei richtigem Arbeiten soll keine Luft während des Destillierens in die Vorlage gelangen. Nachdem vom Kolbeninhalt 15—20 ml überdestilliert sind, unterbricht man das Destillieren wie S. 166 angegeben, verschließt die Vorlage mit ihrem mit Wasser benetzten Glasstopfen und schüttelt tüchtig durch. Bei richtiger Arbeit entweicht kein Chlor aus dem langhalsigen Vorlagekolben, wovon man sich während des Destillierens durch öfteres Riechen überzeugt. Die ganze Destillation nimmt etwa 5—10 min in Anspruch. Wie schon S. 164 bemerkt wurde, läßt sich Chlorbrom nach unserer Erfahrung wegen seines größeren Dampfdruckes leichter als reines Chlor auskochen. Man versetzt nun das Destillat mit halb soviel 5%iger KCN-Lösung, als man Chlorwasser verwendet hat und verfährt weiter wie S. 166 angegeben.

Statt mit Borsäurelösung kann man die Vorlage, wie beim Permanganatverfahren beschrieben, auch mit schwefliger Säure beschicken. In diesem Falle unterscheidet sich die Arbeitsweise nicht von der Arbeitsweise beim Permanganatverfahren.

Die Resultate der nach dem beschriebenen „*Chlorverfahren*" durch eine von uns (Erika Zapp) mit reinem KBr ausgeführten Modellversuche sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Ergebnisse sind ausreichend genau. Wir verwendeten das Verfahren außerdem, um den Bromgehalt eines Bohrungswassers in *Örszentmiklós* festzustellen. Die Bestimmung wurde in 20 ml Wasser durchgeführt und ein Bromgehalt von 75,30 mg/l gefunden. Der Bromgehalt des ungarischen „Mira-Bitterwassers", in 50 bzw. 100 ml Wasserprobe bestimmt, beträgt 21,11 mg/l. E. Zapp untersuchte auch das Adria-Seewasser nach diesem Verfahren. Sie fand 69,83 mg Bromid-Ion im Liter, während L. G.-Molnár 69,46 mg Brom im Liter festgestellt hatte (vgl. S. 166).

Tabelle 1.

Einwaage Br′ mg	Verbraucht wurde 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösg. ml	Gefunden Br′ mg	Mittelwert mg	Δ mg	Δ %
0,799	2,00	0,799	0,799	$\pm$ 0,0	$\pm$ 0,0
	2,00	0,799			
	2,00	0,799			
2,380	5,94	2,374	2,379	— 0,01	— 0,4
	5,96	2,381			
	5,96	2,381			
3,995	9,97	3,983	3,981	— 0,014	— 0,4
	9,96	3,980			
	9,96	3,980			
7,991	19,99	7,987	7,979	— 0,012	— 0,1
	19,95	7,975			
	19,95	7,975			

Die Bestimmung des Bromgehaltes von Salzen der Staßfurter Salzlagerstätte, von Kochsalzen verschiedener Herkunft, von elementarem Jod, KCl und KJ des Handels.

Mit besonderem Interesse haben wir Bestimmungen des Bromgehaltes von Kochsalzen verschiedener Herkunft, dann von Kalisalzen usw. durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß die Haloidsalze beinahe ausnahmslos bromidhaltig sind. Insbesondere enthalten die Kalisalze (nicht nur die Halogenide, sondern auch die Nitrate, Sulfate usw.) mehr oder weniger Brom, von welchem sie durch Umkrystallisieren kaum befreit werden können. Darum ist Brom in „analysenreinen" Salzen fast immer nachzuweisen. Salzsäure mußte in jedem Falle durch Behandeln mit Chlor und darauffolgende Destillation zwecks Herstellung von bromfreiem Chlorwasser gereinigt werden. Die Bestimmung von Brom im Kochsalz oder Kaliumchlorid ist in den meisten Fällen ohne vorherige Isolierung desselben durchführbar.

Die mit Milligramm-Genauigkeit eingewogene, etwa 5 g betragende Kochsalz- bzw. Kaliumchloridprobe wird in einem Meßkolben zu 100,00 ml gelöst. Die Lösung wird durch ein trockenes Papierfilter filtriert. Genau 20,00 ml-Anteile dieser Lösung werden in einem mit Glasstöpsel verschließbaren Erlenmeyer-Kolben von etwa 50 ml Inhalt — wenn nötig — gegen Methylrot neutralisiert bzw. eben bemerkbar sauer (etwa $p_H = 4$) eingestellt, dann mit 8—10 Tropfen (bromfreien) Chlorwasser versetzt und gut durchgeschüttelt. Nun wird das gebildete Bromchlor durch Hinzufügen von 4—5 Tropfen einer frischen 5%igen KCN-Lösung in BrCN übergeführt und das überschüssige Chlor gleichzeitig als „jodidinaktives" Chlorcyan beseitigt. Man wartet etwa 2 min, unterdessen das Reaktionsgemisch öfters geschüttelt und der Glasstöpsel 2—3mal gelockert wird, damit die Flüssigkeit in dem Kolbenschliff sich erneuert. Nach Zugabe von etwa 0,2 g KJ wird der Kolbeninhalt mit etwa 2 ml 10%iger Salzsäure versetzt und auf 20 min beiseite gestellt. Das ausgeschiedene Jod titriert man in Gegenwart von 2—3 Tropfen Stärkelösung als Indicator mit 0,002 n $Na_2S_2O_3$-Lösung.

1 ml 0,002 n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 79,92 μg Brom*. Sind in dem zur Untersuchung gelangenden Salz störende Ionen wie Jodid usw. vorhanden, so verfährt man nach S. 165. Man wägt also je nach Bromgehalt etwa 1—5 g Salz genau ein, löst in wenig Wasser, filtriert wenn nötig, ergänzt auf etwa 60 ml und folgt weiter der Arbeitsvorschrift.

Der eine von uns (L. G.-Molnár) bestimmte nach dem Destillationsverfahren mit Kaliumpermanganat den Bromgehalt von einigen Salzproben der Staßfurter Salzlagerstätten, die L. W. Winkler schon vor Jahrzehnten untersucht hatte. Die in der Tab. 2 zusammengestellten Resultate stimmen mit denjenigen von L. W. Winkler auffallend gut überein.

Es wurde ferner der Bromgehalt von 2 Proben Kaliumchlorid und 3 Proben Kochsalz des Handels bestimmt. Die Untersuchung wurde

* Enthält das zur Untersuchung gelangende Salz mehr Brom als 0,1—0,2 mg je Gramm, so wird entsprechend mehr Chlorwasser usw. verwendet. In diesem Fall titriert man mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung.

auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren der Salzproben wiederholt. Die KCl-Proben wurden teils unmittelbar, teils nach erfolgter Permanganat-Destillation, die NaCl-Proben dagegen nur nach dem Chlorverfahren der Bromidbestimmung unterworfen. Die in Tab. 3 angeführten Versuchsergebnisse sind sehr befriedigend und beweisen, daß KCl und NaCl durch bloßes Umkrystallisieren von Bromidspuren kaum befreit werden können.

Tabelle 2.

Untersucht wurde	Einwaage g	Verbraucht wurde 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösg. ml	Bromgehalt gefunden %		Bromgehalt nach L. W. Winkler
			Einzeln	M.-Wert	
Sylvin, weiß; Burbach	0,5	3,72	0,298	0,300	0,299
„ „ „	1,0	7,54	0,302		
Silvin, farblos; Aschersleben . .	0,5	3,31	0,265	0,267	0,267
„ „ „	1,0	6,69	0,268		
Silvin, rötlichgelb; Vienenburg . .	1,0	2,85	0,114	0,114	0,117
„ „ „	2,0	5,68	0,114		
Hartsalz; Burbach	5,0	3,12	0,025	0,025	0,027
„ „	10,0	6,24	0,025		
Carnallit, farblos; Burbach . . .	0,5	3,76	0,301	0,302	0,302
„ „ „	1,0	7,61	0,304		
Carnallit, rötlichgelb; Burbach . .	1,0	3,75	0,150	0,152	0,155
„ „ „	2,0	7,72	0,154		
Carnallit, Fabriksalz; Werragebiet	1,0	3,85	0,154	0,155	0,187
„ „ „	2,0	7,73	0,155		
Carnallit, grau; Staßfurt	0,5	3,76	0,301	0,297	0,303
„ „ „	1,0	7,32	0,293		
Carnallit, rot; Staßfurt	0,5	4,31	0,353	0,353	0,356
„ „ „	1,0	8,61	0,352		
Carnallit, rot; Aschersleben . . .	0,5	4,10	0,328	0,327	0,334
„ „ „	1,0	8,16	0,326		
Carnallit, grau; Aschersleben . .	0,5	4,08	0,326	0,326	0,329
„ „ „	1,0	8,15	0,326		

Als eine interessante Aufgabe wurde auch die Bestimmung des Bromgehaltes von *elementarem Jod* bzw. von *Alkalijodiden* durchgeführt. Die angewandte Methode war die folgende.

1 g des zu untersuchenden Jods wurde mit etwa 0,05 g Kaliumjodid fein zerrieben, die Mischung in dem 100 ml-Kjeldahl-Kolben des schon beschriebenen Destillierapparates mit 60 ml Wasser übergossen. Das Reaktionsgemenge säuerte man mit 0,60 ml n Salzsäure an und stellte den Apparat zusammen. Als Dichtungsmittel wurde wieder sirupöse Phosphorsäure verwendet. Nach dem Abdestillieren des freien Jods setzte man der Lösung salpetrige Säure zu und destillierte weiter, bis auch das freigesetzte Jodidjod übertrieben wurde. Das verdampfende Wasser wurde zeitweise ersetzt. Die von den letzten Spuren von Jod befreite Lösung wurde nun nach dem Destillationsverfahren mit Chlor (S. 166) weiter untersucht. In den Jodproben konnte kein Brom nachgewiesen werden.

Tabelle 3. *Bestimmungen aus je 1 g Salz.*

Untersucht wurde	Bestimmungen ohne Destillation		Bestimmungen nach vorheriger Destillation	
	Bromgehalt mg/100 g	Mittelwert	Bromgehalt mg/100 g	Mittelwert
* KCl puriss. „A“	115,88	116,28	115,88	116,08
	116,68		116,28	
* KCl puriss. „A“	53,14	53,34	53,21	53,21
zweimal umkryst.	53,51		53,21	
* KCl puriss. „B“	224,57	224,57	224,16	224,36
	224,57		224,56	
* Steinsalz	26,77	26,97	26,93	26,93
zweimal umkryst.	27,17		26,93	
** NaCl „A“ . . .			22,23	
			22,23	22,58
			23,28	
** NaCl „B“ . . .			15,08	
			15,87	15,21
			14,69	
** NaCl „C“			5,56	
			5,95	5,82
			5,95	

* Bestimmungen von L. G.-Molnár.
** Bestimmungen von Erika Zapp.

Die Alkalijodide des Handels untersuchte man folgendermaßen: Proben von etwa 1 g wurden in dem 100 ml-Destillierkolben des Apparates in 60 ml Wasser gelöst und mit 0,6 ml n Salzsäure angesäuert. Zu dieser Lösung gab man nun so viel bromfreies Chlorwasser, daß 95—98% des Alkalijodides zersetzt wurden. Das freigemachte Jod wurde abdestilliert, dann verfuhr man weiter (Nitritbehandlung usw.), wie bei der Mineralwasseruntersuchung. Als Oxydationsmittel diente Chlorwasser.

Tabelle 4. *Bestimmungen aus je 1 g Salz.*

Untersucht wurde	Bromgehalt mg/100 g	Mittelwert
KJ puriss. I	26,24	
	26,64	26,58
	26,85	
KJ „Boehringer“	19,84	
	19,45	19,84
	20,23	
KJ puriss. II	13,12	
	13,12	13,25
	13,51	
KJ zur Analyse „Merck“	9,52	
	9,52	9,26
	8,73	
* NH_4J zur Analyse „Merck“ . . .	5,56	
	5,56	5,69
	5,95	

* Das Salz wurde mittels KOH in KJ übergeführt.

Die Bestimmungen wurden von Erika Zapp ausgeführt. Die Resultate sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die kleinste Menge Brom wurde in einem Ammoniumjodidpräparat p. A. „Merck" (5,69 mg Jod je Gramm NH_4J) gefunden.

Die Bestimmung von sehr kleinen Mengen Brom in Trinkwässern, in tierischen Organen und in Laboratoriumsluft.

Über die Häufigkeit des Vorkommens von Jod in der Natur stehen uns zahlreiche Angaben in der Literatur zur Verfügung. Über Brom wurde in dieser Richtung weniger gearbeitet. Die Ursache ist in dem Umstand zu suchen, daß die physiologische Bedeutung des Jods als Spurenelement weitaus größer ist als die des Broms. Aber auch die analytischen Schwierigkeiten wirkten in der Bromforschung hemmend.

Wir haben uns zum Ziel gesetzt, eine möglichst einfache Bromidbestimmungsmethode für die Wasseranalyse auszuarbeiten. Es muß allerdings der häufigen Verunreinigung der Chemikalien mit Bromid Rechnung getragen werden.

E. Schulek[1] konnte schon eine Bromidmenge von 1,5 μg mit $\pm$ 10%, von 3,5 μg mit $\pm$ 6% und von 15 μg mit einem Durchschnittsfehler von $\pm$ 1% bestimmen. Der eine von uns (J. Laszlovszky) hat nun das Schuleksche Verfahren soweit verfeinert, daß er die Bromidmenge von 1,5 μg mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% bestimmen konnte. — Die Vorbedingung einer sicheren Bestimmung so winziger Bromidmengen ist die Isolierung des zu bestimmenden Broms, welches durch eine Destillation mit Oxydationsmitteln am bequemsten auszuführen ist. Der von E. Schulek[10] konstruierte Apparat, welcher auch in dieser Zeitschrift[11] beschrieben ist, hat sich bei diesen Arbeiten besonders bewährt. Als Vorlagen wurden auch diesmal die kleinen Tuberkulinbehälter mit nachträglich eingeschliffenen Glasstopfen von 5 bzw. 14 ml Inhalt mit gutem Erfolg benutzt. Außerdem bedienten wir uns einer Spezialvorlage, eines mit Glasstöpsel versehenen zylindrischen Fläschchens von etwa 20 ml Inhalt, mit einer Einschnürung in der Mitte (Abb. 2). Die lichte Weite des durch die Einschnürung entstandenen rohrartigen Teiles war etwa 5 mm. Somit konnte das Kühlrohr des Destillierapparates zu dem Boden der Vorlage sanft angedrückt werden. Gab man 1—2 Tropfen Wasser in die Vorlage, so verblieb dieses, gewissermaßen als eine Art Wassersperre, in der Einschnürung.

Abb. 2.

Da nun in den Trinkwässern nur einige Mikrogramm Brom bzw. Jod bestimmt werden sollen, mußten folgende Fragen geklärt werden. 1. Ist es möglich, winzige Mengen (1—10 μg) von Brom quantitativ überzudestillieren? 2. Ist als Oxydationsmittel das Kaliumpermanganat

oder das frisch bereitete, bromfreie Chlorwasser zu bevorzugen? 3. Soll die etwa vorhandene winzige Menge Jod entfernt werden, oder kann das Auskochen mittels salpetriger Säure unterbleiben? 4. Ist die Verwendung von Borsäure bei der Überführung des Bromchlors in Bromcyan notwendig oder nicht?

Unsere Versuche zeigten, daß sowohl Brom, als auch Jod in einer Menge von 1—2 μg mit hinreichender Genauigkeit durch Destillation bestimmt werden können und daß die Anwendung des Chlorwassers als Oxydationsmittel in einer Lösung vom Säuregrad $p_H = 2$ dem Permanganat vorzuziehen ist.

Das Auskochen mittels salpetriger Säure ist zu empfehlen*, obwohl Bruchteile des vorhandenen Jods nicht entfernt werden können (vgl. Tab. 5, Spalte 5 und 8). Da aber diese kleinen Mengen Jod durch nachfolgende Behandlung mit Chlorwasser in Form von Jodat im Destillierkolben zurückbleiben, ist kein störender Einfluß zu bemerken. Bei der Nitrit-Behandlung konnten weder Jodatbildung noch ein Verlust an Brom festgestellt werden. Die Anwendung der Borsäure bietet zwar keine besonderen Vorteile bei der Titration der schon erwähnten Bromidmengen, doch geben wir etwa 0,02—0,05 g H_3BO_3 in die Vorlage.

Die von J. Laszlovszky mit sehr verdünnten Bromid- bzw. Jodid-Lösungen ausgeführten Versuche (Tab. 5) beweisen die Brauchbarkeit des weiter unten in Einzelheiten angegebenen Verfahrens.

Bestimmung des Bromgehaltes von einigen Thermalquellen und Trinkwässern.

Mit Rücksicht darauf, daß die zur Beschreibung gelangende Methode die Bestimmung von einigen Mikrogramm Brom erlaubt, genügt es, 1—2 l Wasser zur Bromidbestimmung zu verwenden. Der relativ hohe Bromgehalt der Thermalquellen von Budapest erlaubte uns das Arbeiten mit je 100 ml Wasser. Der Jodgehalt des zu untersuchenden Wassers gibt einen gewissen Anhaltspunkt zur Schätzung des zu erwartenden Bromgehaltes, welcher in den meisten Fällen das 5—9fache des Jodgehaltes beträgt**. Zur Jodbestimmung kann das Verfahren von Schulek und Rózsa[12] (auf dem Jodidbestimmungsverfahren von L. W. Winkler aufgebaut) empfohlen werden.

* Hat man eine große Übung in der Bromdestillation in Gegenwart von Jodiden erworben, so kann durch geschicktes Hinzufügen des Chlorwassers eine momentane Jodatbildung erreicht werden, womit dem Mitüberdestillieren von Jod vorgebeugt wird.

** Es wird angeraten, einen Vorversuch mit 10 ml Wasser auszuführen. Das Wasser wird genau neutralisiert, dann auf $p_H = 2$ eingestellt, mit salpetriger Säure ausgekocht und einer Chlordestillation unterworfen.

Tabelle 5.

Versuch-Nr.	Einwaage an		Verbraucht wurde 0,0005 n $Na_2S_2O_3$-Lösg. ml			Gefunden					Δ %	
	Br′	J′	Br′	J (Rest)	J′ nach L.W. WINKLER	μg Br′	μg J′ (Rest)	μg J′ nach L.W. WINKLER	μg Br′	μg J′ nach L.W. WINKLER	Br′	J′ n. L.W. WINKLER
	μg					einzeln			Mittelwert			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	4,79	5,08	0,239	—	0,480	4,78	—	5,08				
			0,237	—	0,481	4,74	—	5,09				
			0,244	—	0,480	4,88	—	5,08	4,78	5,08	−0,25	±0,00
			0,238	—	0,482	4,76	—	5,10				
			0,241	—	0,478	4,82	—	5,06				
			0,237	—	0,484	4,74	—	5,12				
2	4,79	2,03	0,245	—	0,195	4,90	—	2,06				
			0,242	—	0,193	4,84	—	2,04				
			0,239	—	0,193	4,78	—	2,04	4,797	2,036	±0,00	±0,00
			0,237	—	0,190	4,74	—	2,01				
			0,240	—	0,190	4,79	—	2,01				
			0,243	—	0,194	4,86	—	2,05				
			0,238	—	—	4,76	—	—				
			0,237	—	—	4,74	—	—				
3	1,60	5,08	0,075	0,360	—	1,50	-	—				
			0,077	—	—	1,54	—	—				
			0,090	—	—	1,80	—	—	1,75	—	+9,0	—
			0,093	—	—	1,86	—	—				
			0,085	0,360	—	1,70	—	—				
			0,105	0,315	—	2,10	—	—				
			0,078	0,485	—	1,56	—	—				
4	1,60	10,16	0,078	0,185	—	1,56	1,96	—				
			0,090	0,240	—	1,80	2,54	—				
			0,081	0,230	—	1,62	2,43	—	1,65	—	+3,5	—
			0,075	0,195	—	1,50	2,06	—				
			0,090	0,145	—	1,80	1,53	—				
5	1,60	20,32	—	0,390	—	—	4,13	—				
			0,075	0,225	—	1,50	2,38	—				
			—	0,150	—	—	1,59	—	1,61	—	+0,6	—
			0,082	0,325	—	1,64	3,44	—				
			0,085	0,275	—	1,70	2,91	—				
			0,081	0,180	—	1,62	1,90	—				
6	4,79	20,32	0,215	0,175	—	4,30	1,85	—				
			0,235	0,135	—	4,70	1,43	—				
			—	0,122	—	—	1,29	—	4,75	—	−0,9	—
			0,250	0,270	—	4,99	2,86	—				
			0,248	0,336	—	4,96	3,55	—				
			0,241	0,130	—	4,82	1,38	—				
7	39,96	10,16*	1,990	0,960	—	39,76	10,16	—				
			1,975	0,963	—	39,46	10,18	—				
			2,001	0,959	—	39,98	10,14	—	39,55	10,17	−1,0	+0,1
			1,970	0,958	—	39,36	10,13	—				
			1,960	0,973	—	39,16	10,29	—				
			1,980	0,955	—	39,56	10,10	—				

* Das Jodid wurde mittels Chlorwassers zu Jodat oxydiert!

Zwecks Bestimmung des Bromidgehaltes wird die genau gewogene Menge Wasser — etwa 2—40 μg Brom entsprechend — (aus dem Budapester Leitungswasser 1000 g) mit Natronlauge (in unserem Fall mit etwa 3 Plätzchen Natriumhydroxyd) alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad in einer Glasschale auf etwa 30—40 ml eingedampft. Die ausgeschiedenen Ca- und Mg-Salze werden in ein Papierfilter filtriert und mit wenig heißem Wasser nachgewaschen. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wird gegen Methylrot mit 10%iger Schwefelsäure neutralisiert, dann nach Auskochen der Kohlensäure mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und in einer Platinschale bis zur Breikonsistenz auf dem Wasserbad eingeengt. Der Salzbrei wird nun mit kleinen Anteilen von etwa 96%igem Alkohol* behandelt, um die Alkalijodide und Bromide zu isolieren. Der alkoholische Auszug wird durch ein Papierfilter von 5 cm in eine kleinere Platinschale filtriert und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Das alkoholische Filtrat wird mit etwa 20—30 mg festem KOH versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird bei 130° scharf getrocknet und nötigenfalls von den organischen Verunreinigungen durch behutsames Erhitzen bei schwacher Rotglut befreit. Den Rückstand nimmt man insgesamt mit 10 ml Wasser auf und überführt in den Destillierkolben[11] von 25 ml Inhalt. Man neutralisiert die Lösung gegen Methylrot, stellt sie durch Hinzufügen von 0,1 ml n Salzsäure auf $p_H = 2$ ein, gibt ein wenig grobes Bimssteinpulver zu, stellt endlich den Destillierapparat[11] zusammen und entfernt Jod und die zu seiner Freisetzung verwendete salpetrige Säure nach S. 165. Die jod- und nitritfreie Lösung wird auf 10 ml ergänzt und der oxydativen Destillation mittels Chlorwassers unterworfen. Als Vorlage wird das in der Mitte eingeschnürte Fläschchen (Abb. 2) benutzt. Dies wird mit 1—2 ml Wasser beschickt, in ein 200 ml-Becherglas zwischen Eis gestellt und dem bis zum Boden langenden Kühlrohr des Dest.-Apparates[11] sanft angedrückt. Geheizt wird mit einem Mikrobrenner. Ist alle Luft aus dem Apparat verdrängt (das Wasser steigt in dem Kühlrohr und bleibt stehen), so gibt man 1—2 Tropfen Wasser in die Vorlage (Wassersperre, vgl. S. 171) und 5—10 Tropfen bromfreies Chlorwasser in das eingeschmolzene Trichterchen. Durch das behutsame Drehen des Glashahnes wird das Chlorwasser, ohne das Destillieren zu unterbrechen, in den Destillierkolben gelassen und das Trichterchen mit einigen Tropfen Wasser nachgespült. Man achte darauf, daß keine Luft in den Apparat gelangt. Man destilliert 3—4 min. Diese Zeit genügt, damit das gebildete BrCl vollständig übergeht. Nun bricht man die Destillation ab, indem man den Glashahn des Trichterchens öffnet. — Das Kühlrohr wird mit einigen Tropfen Wasser in die Vorlage gespült, die dann mit ihrem Glasstöpsel verschlossen, tüchtig durchgeschüttelt wird. Bei richtigem Arbeiten ist während des Destillierens kein Chlorgeruch an der Vorlage wahrzunehmen. Nun gibt man die Hälfte der Anzahl der Tropfen des Chlorwassers an 5%iger KCN-Lösung zu und schüttelt den Inhalt (6—10 ml) des eingeschnürten Fläschchens während 2 min mehrmals durch. Man vergesse nicht, den Stöpsel des Fläschchens manchmal zu lockern, damit die benetzende Lösung auch in dem Schliff sich erneuert. Man vermengt nun die Reaktionsflüssigkeit mit 2 Tropfen 20%iger KJ-Lösung, mit 1 Tropfen Stärkelösung und 5 Tropfen 10%iger Salzsäure und titriert das ausgeschiedene Jod nach 20 min mit 0,0005 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. — 1 ml 0,0005 n $Na_2S_2O_3$-Lösung = 19,98 μg Brom. Bei der Bestimmung von so winzigen Mengen Broms bzw. Jods, wo schon auch die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion eine nicht untergeordnete Rolle spielt, soll diese ebenso wie der eventuelle Bromgehalt der Reagenzien in Leerversuchen festgestellt und wenn nötig in Rechnung gezogen werden.

---

* Der Alkohol wird vorteilhaft über festem Kaliumhydroxyd frisch abdestilliert.

Der eine von uns (J. Laszlovszky) hat mit dem soeben beschriebenen Verfahren den Bromgehalt des Budapester Leitungwassers in 3 Parallelversuchen bestimmt und 5,00, 5,06 und 5,04 μg im Liter gefunden. Der Jodgehalt desselben Wassers wurde zu 0,40, 0,48 bzw. 0,34 μg im Liter bestimmt. Die Jodbestimmung wurde in je 1 l Wasser durchgeführt, bis zur Nitritbehandlung verfuhr man wie bei der Brombestimmung.

Der Bromgehalt der Thermalquelle „*Zsóry*" in *Mezőköresd* (Ungarn) wurde aus je 10 ml Wasserprobe durch direkte Chlordestillation (ohne Eindampfen) nach einer Nitritbehandlung zu 1,90, 1,91 und 1,92 mg/l gefunden. Der Jodgehalt desselben Quellwassers beträgt 0,26 mg/l (aus 100 ml Wasserprobe bestimmt).

J. Laszlovszky bestimmte den Bromgehalt von einigen Budapester Thermalquellen, deren Jodgehalt seinerzeit E. Schulek und P. Rózsa[12] bestimmt hatten. J. Laszlovszky (aus je 100 ml Wasserprobe) erhielt folgende Ergebnisse:

I. Attila-Quelle: Bromgehalt: 0,273; 0,276; 0,277; 0,268 mg Br′/l; Mittelwert 0,274 mg Br′/l. — Probeentnahme: 31. III. 1948. — Jodgehalt nach Schulek und Rózsa: 31,79 μg J′/l.

II. Jurentus-Quelle: Bromgehalt: 0,252; 0,264; 0,263; 0,264 mg Br′/l; Mittelwert 0,261 mg Br′/l. — Probeentnahme: 31. III. 1948. — Jodgehalt nach Schulek und Rózsa: 37,58 μg J′/l.

III. St. Emerich-Quelle: Bromgehalt: 0,235, 0,236; 0,236 mg Br′/l; Mittelwert 0,236 mg Br′/l. — Probeentnahme: 17. IV. 1948. — Jodgehalt nach Schulek und Rózsa: 29,56 μg J′/l.

IV. St. Stephan-Quelle: Bromgehalt: 0,375; 0,368; 0,383; 0,395 mg Br′/l; Mittelwert 0,380 mg Br′/l. — Probeentnahme: 15. VI. 1948. — Jodgehalt nach Schulek und Rózsa: 52,87 μg J′/l.

Der Bromgehalt des sodahaltigen Seewassers von „Gyopáros" bei Orosháza (Ungarn) wurde zu 1,49 mg Br′/l, der Jodgehalt desselben zu 0,36 mg J′/l gefunden.

Die Bestimmung des Bromgehaltes von tierischen Organen.

Das schon eingangs beschriebene Verfahren wurde auch zur Bestimmung des Bromgehaltes von tierischen Organen benutzt. Zu diesem Zweck standen uns einige Organe von einem Hund zur Verfügung, welcher vorher mit einem hochprozentigen, organischen Jodpräparat (intramuskuläre Injektion neben einem Abceß) behandelt wurde.

Die größeren Organstücke wurden mit einer Fleischmühle zerkleinert, dann sorgfältig homogenisiert. Die kleineren Stücke wurden mit einer Schere zerkleinert. Genau gewogene, größere Anteile des homogenisierten Untersuchungsmaterials wurden in einem Becherglas von entsprechender Größe mit 20%iger KOH-Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade verflüssigt, dann in einem Meßkolben mit Wasser auf ein genaues Volum gebracht. Aliquote Anteile — etwa 0,5—1,0 g frischem Organ entsprechend — wurden in einem Reinnickeltiegel von etwa 50—60 ml Inhalt auf dem Wasserbade eingetrocknet. Der Trockenrückstand wurde dann mit 2—4 g festem KOH (Plätzchen) durch Schmelzen behutsam verascht. Die Kalischmelze löste man in wenig Wasser, filtrierte durch einen mit

20%iger Kalilauge vorher behandelten (mercerisierten) Wattebausch von etwa 0,5 g neutralisierte die von Metallspuren befreite, mit dem Waschwasser vereinigte alkalische Lösung mit 50%iger Schwefelsäure ungefähr gegen Methylrot, befreite sie durch Kochen von Kohlendioxyd, machte mit n Natronlauge schwach alkalisch und dampfte bis zur Breikonsistenz ein. Aus diesem Brei wurden nun die Alkalijodide und Alkalibromide durch Verreiben mit kleinen Anteilen von 50%igem Alkohol herausgelöst und die Lösung eingetrocknet. Man brachte nun den Trockenrückstand mit insgesamt 10 ml Wasser in den Destillierkolben von 25 ml Inhalt und verfuhr weiter wie bei der Bromidbestimmung in Trinkwässern. Der Bromgehalt der benutzten Reagenzien wurde in Leerversuchen bestimmt und entsprechend in Abzug gebracht. Unsere Kalilauge enthielt z. B. 81,0 μg Brom in 100 g. Auch der Jodgehalt der Organe wurde von uns bestimmt. Die befolgte Methode der Zerstöung und Anreicherung der Jodide war bis zur Destillation dieselbe wie bei der Bromidbestimmung. Der Jodidgehalt wurde nach der klassischen Winklerschen Jodatmethode nach vorheriger Oxydation mit Chlor bestimmt.

Nach Laszlovszkys Untersuchungen enthielten die einzelnen Organe des mit einem Jodpräparat vorher behandelten Hundes folgende Mengen Jod bzw. Brom:

	Galle μg	Leber μg	Niere μg	Milz μg	Abszeß μg
Jodgehalt von je 100 g .	246,4	665,6	386,9	621,3	744,3
Bromgehalt von je 100 g	—	174,3	147,4	143,8	—

Es wurde auch der Bromgehalt von einem für medizinische Zwecke bestimmten Schilddrüsenpulver bestimmt, dessen Jodgehalt als 0,29% angegeben worden ist. 0,100 g Pulver wurde durch Schmelzen mit 2,0 g KOH (Plätzchen) mineralisiert, dann die Kalischmelze weiter genau so behandelt wie oben angegeben. Die Ergebnisse von 4 Parallelversuchen (J. Laszlovszky) waren der Reihe nach 65,13; 64,33; 66,48 bzw. 66,46 μg (Mittelwert 65,6 μg) Brom in 1 g Schilddrüsenpulver.

Bestimmung des Bromgehaltes der Laboratoriumsluft.

Wir bestimmten endlich den Bromgehalt unserer Laboratoriumsluft nach Bromierungsversuchen. Die Luft wurde mittels Wasserstrahlpumpe durch zwei hintereinander geschaltete 2l-Kolben gesaugt, deren doppelt gebohrte Stöpsel Zu- und Ableitungsröhren für das Gas enthielten. Nach 2 min entfernte man die Saugvorrichtung und verschloß die Kolben mit ihren Glasstöpseln. Nun gaben wir in die Kolben je 10 ml Wasser, die mit je 5 Tropfen einer frisch gesättigten schwefligen Säure versetzt waren und schüttelten tüchtig. Der Kolbeninhalt wurde hierauf 4mal mit je 5 ml Wasser in einen Kochkolben von 50 ml Inhalt übergespült. Die schweflige Säure kochte man aus der Lösung, die dann bis zu 5 ml eingedampft wurde. Die in das Titrierfläschchen mit Glasstöpsel von 16 ml Inhalt übergespülte Untersuchungsflüssigkeit wurde gegen Methylrot genau neutralisiert. Der Bromidgehalt wurde dann

unmittelbar, also ohne Destillation, nach der Bromcyanmethode bestimmt. Die Luft unseres Laboratoriums enthielt 5,46 bzw. 5,67 μg Brom im Liter, was nach entsprechender Umrechnung (Temperatur, Barometerstand waren ja bekannt) $7{,}9 \cdot 10^{-5}$ Vol% entsprach.

Literatur.

[1] Schulek, E.: Analytica Chimica Acta **2**, 74 (1948). — [2] Schulek, E., u. P. Endröi: Analytica Chimica Acta **5**, 245, 252, (1951) (und im Druck). — [3] Clark, R. H., u. H. R. L. Streight: Trans. roy. Soc. Canada (3) **22**, Sect. **3**, 323 (1928). — [4] The Chemistry of Organic Cyanogen-Compounds: Amer. Chem. Soc. Reinhold Publ. Co. **1948**, 98. — [5] Schulek, E., u. E. Pungor: Analytica Chimica Acta **5**, 137 (1951). — [6] R. Lang: Z. anorg. Chem. **144**, 75 (1925). — [7] Winkler, L. W.: Z. angew. Chem. **28**, I, 478 (1915). — [8] Hahn, F. L.: Mikrochem. **17** (N. F. **11**) 222 (1935). — [9] Schulek, E., u. G. Vastagh: diese Z. **84**, 115 (1931). — [10] Schulek, E., u. Gy. Fóti: Analytica Chimica Acta **3**, 667 (1949). — [11] Schulek, E., u. Gy. Fóti: Analytica Chimica Acta **3**, 665 (1949); vgl. diese Z. **132**, 295 (1951). — [12] Schulek, E., u. P. Rózsa: Hidrológiai Közlöny (Ungarisch) **27**, H. 5—7 (1947). — [13] Schulek, E., u. F. Szeghö: Diese Z. **123**, 257 (1942).

Prof. Dr. E. Schulek, Budapest VIII, Múzeum-körút 4/b.

Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem, Abt. Anorganische Chemie.

Die photometrische Bestimmung geringer Arsengehalte von Blei und seinen Legierungen.

Von

Heinz Pohl.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 18. Juli 1951.)

Zur Bestimmung kleinster Arsengehalte von Blei und seinen Legierungen wurde von C. J. Rodden[1] ein photometrisches Verfahren mitgeteilt. Nach Angabe des Verfassers sollen nach diesem Verfahren 0,5—3 mg Arsen bestimmt werden können, wenn wie folgt gearbeitet wird:

5 g Blei werden in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure abgeraucht. Unter Zusatz von Hydrazinsulfat mit einem Gemisch von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wird Arsen als Chlorid bzw. Bromid mit Hilfe einer Mikro-Destillierapparatur abdestilliert. Das Destillat wird mit Salpetersäure eingedampft und der Rückstand sodann mit einem Gemisch von Hydrazinsulfat-Ammoniummolybdat etwa 15 min auf dem Wasserbad erwärmt, wobei das dreiwertige Arsen die entsprechende Menge Molybdat zu Molybdänblau reduziert. Die Blaufärbung wird im Photometer gemessen. Mit einer Testlösung wird eine Vergleichskurve hergestellt.

[1] J. Res. Nation. Bur. Standards **24**, 7 (1940).

Zur Messung der Färbungen wurde ein WEKA-Photozellen-Colorimeter nach Havemann mit Quecksilber-Spektrallampe, Filterkombination 578 mμ und Küvetten von 30 mm Schichtdicke benutzt. Als Testlösung wurde eine Lösung von 13,2 mg Arsen(III)-oxyd in 1 ml

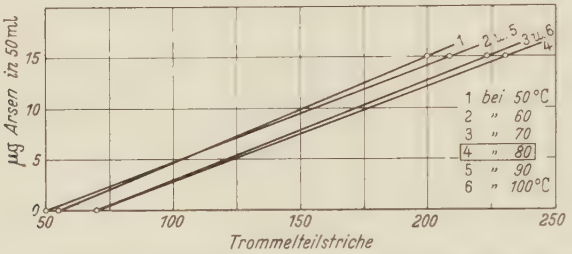


Abb. 1. Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Molybdänblaubildung.

konzentrierter Salzsäure in einem Volumen von 250 ml verwandt. — 1 ml dieser Lösung enthält somit 40 μg Arsen. Aus einer Mikro-Bürette wurden Mengen dieser Lösung mit Gehalten von 10—100 μg As in 50 ml-Meßkolben gegeben, und wie oben beschrieben, zur Messung vorbereitet.

Unter den angegebenen Bedingungen zeigten die Versuche nur geringe Blaufärbungen, und die Meßwerte waren unzuverlässig. Daraufhin

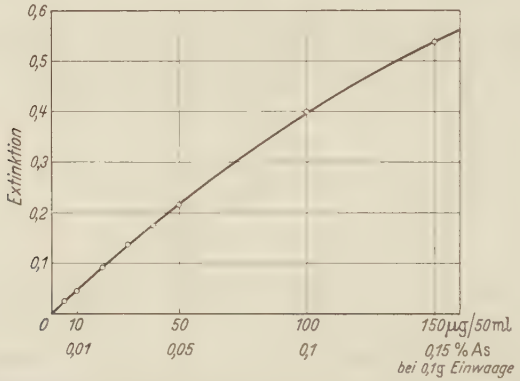


Abb. 2. Arsenbestimmung in Bleilegierungen. Hg-Lampe, Filter: 578 mμ, Küvette: 30 mm.

wurde zunächst der Anteil an Hydrazinsulfat von 0,0015 g auf 0,0125 g in 100 ml Reduktionsgemisch erhöht. Die Färbungen waren bedeutend kräftiger, die Reproduzierbarkeit ließ aber immer noch zu wünschen übrig. Das von C. J. Rodden angegebene Verfahren der Erwärmung auf dem Wasserbad während 15 min schien kritisch zu sein, und es wurden deshalb in dieser Richtung Versuche unternommen.

Wie sich hierbei ergab, liegt die günstigste Reaktionstemperatur bei 80° C (Abb. 1). Eine Unter- bzw. Überschreitung dieser Temperatur

hatte unsichere Meßwerte zur Folge, so daß hierin der Grund für die mangelnde Reproduzierbarkeit der Messungen bei den Vorversuchen zu

Tabelle 1. *Ohne Destillation.*

Arsen µg	Meßwert	Extinktion
5	47	0,0250
10	84	0,0451
20	162	0,0900
30	239	0,1369
40	295	0,1730
50	355	0,2137
100	594	0,4006
150	742	0,5415

erblicken ist. Daraufhin wurden Meßreihen angesetzt, bei denen die Proben mit dem Reduktionsgemisch auf 80° C erwärmt (Temperatur mit dem Thermometer kontrolliert) und dann bei 80° ± 2° C im Trockenschrank 15 min belassen wurden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit dem Reduktionsgemisch aufgefüllt. Gemessen wurde gegen eine gleichzeitig behandelte arsenfreie Blindlösung. Die Meßwerte sind in Tab. 1 und Abb. 2 dargestellt.

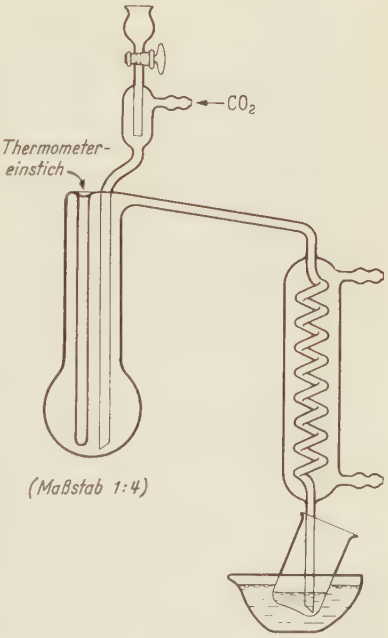


Abb. 3. Mikro-Arsendestillationsapparat.

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus 4 Meßreihen. Die Reproduzierbarkeit lag durchschnittlich bei ± 5 Teilstrichen. Dies entspricht ±0,0027 Extinktion.

Die erhaltenen Färbungen blieben mehrere Stunden konstant. — Aus dem Diagramm der gefundenen Werte ist ersichtlich, daß trotz Verwendung von monochromatischem Licht die Lichtabsorption der zu messenden Färbung bei Gehalten über 50 µg Arsen nicht streng das LAMBERT-BEERsche Gesetz erfüllt. Es muß daher mit einer Einmeßkurve gearbeitet werden. Nun wurden Versuche über die Destillation von Arsen mit Testlösungen in der in Abb. 3 wiedergegebenen Mikro-Destillationsapparatur durchgeführt. Ansteigende Mengen dieser Lösung wurden mit 20 ml rauchender Salzsäure unter Zusatz von 2 ml Bromwasserstoffsäure und etwa 0,3 g

Hydrazinsulfat unter Kohlendioxyd-Durchleiten der Destillation unterworfen, bis eine Temperatur von 109—111° C erreicht war. Das Destillat wurde in etwa 15 ml verdünnter Salzsäure aufgefangen.

Die Destillation wurde mit der gleichen Säuremenge wiederholt. Das gesammelte Destillat wurde danach mit 3 ml konzentrierter Salpetersäure bei etwa 90—100° C auf dem Sandbad zur Trockne eingedampft. Anschließend wurde mit 30 ml Reduktionsgemisch auf 80° C erwärmt. 15 min bei dieser Temperatur wie oben angegeben belassen und nach dem Auffüllen auf 50 ml gegen ein Blinddestillat gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Mit Destillation.*

gegeben Arsen µg	Meßwert	Extinktion	gefunden Arsen µg
10	84	0,0451	10,0
20	161	0,0892	19,9
30	239	0,1369	30,0
50	353	0,2122	49,8
100	594	0,4006	100,0

Die Ergebnisse sind Durchschnittswerte aus 4 Meßreihen. Die Streuung beträgt ± 5 Teilstriche, entsprechend einer Extinktion von ± 0,0027. Auch hier ist die Reproduzierbarkeit als gut zu bezeichnen. Die erhaltenen Werte weichen, wie ersichtlich, nur wenig von denen ab, welche die nicht destillierten Proben ergeben haben.

Anschließend wurden wiederum wechselnde Mengen von Arsen(III)-chlorid mit je 1 g Blei in Form einer entsprechenden Menge von Bleisulfat versetzt und dann wie oben angegeben destilliert. Die bei diesen Versuchen gefundenen Werte zeigt Tab. 3.

Tabelle 3. *Destillation bei Gegenwart von Bleisulfat.*

gegeben Arsen µg	Meßwert	Extinktion	gefunden Arsen µg	Mittelwert
10	84	0,0451	10,2	9,9
	79	0,0424	9,6	
20	168	0,0934	20,8	20,4
	160	0,0886	19,9	
30	240	0,1376	30,1	30,0
	238	0,1363	29,9	
50	357	0,2151	50,4	50,0
	352	0,2116	49,6	
100	586	0,3937	99,0	100,0
	597	0,4029	101,0	
150	735	0,5343	149,0	150,5
	746	0,5447	152,0	

Da die Ergebnisse dieser Versuche zufriedenstellend waren, wurden nunmehr Bleiproben mit wechselnden Arsengehalten untersucht, welche gravimetrisch nach bekannten Analysenverfahren ermittelt worden waren. Die gefundenen Meßwerte gibt Tab. 4 wieder.

Tabelle 4. *Beleganalysen.*

Proben Nr.	Zusammensetzung	gefunden Arsen in %	
		gravimetr.	photometr.
1		0,0001	0,0001[1]
		0,0001	0,0001[2]
2		0,001	0,001
	Weichblei		0,001
3	mit 99,9% Pb	0,002	0,002
	und geringen		0,002
4	Verunreinigungen	0,010	0,011
			0,010
5		0,034	0,034
			0,033
6		0,049	0,049
			0,047
7		0,098	0,102
			0,105
8	Hartblei mit	0,010	0,011
	10% Sb		0,011
9	18% Sb	0,17	0,16[3]
			0,17
10	45% Sb	0,15	0,15[3]
			0,15

Aus den mikrochemisch gefundenen Werten errechnet sich somit gegenüber den makrochemisch gefundenen ein Analysenfehler von höchstens 5% des jeweiligen Gehaltes.

Abschließend sei das Verfahren nunmehr ausführlich dargestellt:

Reagenzien: Molybdatlösung: 5 g Ammoniummolybdat gelöst in 500 ml 5 n Schwefelsäure.
Reduktionsgemisch: 10 ml Molybdatlösung + 1 ml 1%ige Hydrazinsulfatlösung mit Wasser auf 100 ml Wasser verdünnt. Dieses Gemisch ist täglich neu zu bereiten!

[1] Direkt aus 1 g Einwaage.

[2] Durch Ausfällen mit Eisenhydroxyd aus 10 g Einwaage.

[3] 1 g Einwaage in Schwefelsäure gelöst, etwas mit Wasser verdünnt, 100 ml Salzsäure 1,19 zugesetzt, auf 200 ml aufgefüllt und 10 ml zur Destillation verwendet.

Bestimmung.

Eine Einwaage von 0,1—1 g wird im 150 ml-Becherglas mit 3—12 ml konzentrierter Schwefelsäure auf einer Heizplatte zum Rauchen erhitzt, bis völlige Zersetzung eingetreten ist. Nach dem Abkühlen werden in das Becherglas etwa 0,3 g Hydrazinsulfat gegeben. Sodann wird mit möglichst wenig Wasser in die bereits mit der Vorlage versehene Destillations-Apparatur übergespült. Die Vorlage enthält etwa 15 ml verdünnte Salzsäure. Nach Zufügen eines Gemisches von 20 ml rauchender Salzsäure und 2 ml konzentrierter Bromwasserstoffsäure wird im langsamen Kohlendioxyd-Strom destilliert, bis der Kolbeninhalt eine Temperatur von 109—111° C erreicht hat. Die Destillation wird unter den gleichen Bedingungen wiederholt. Die vereinigten Destillate werden mit 3 ml konzentrierter Salpetersäure in der Vorlage auf dem Sandbad bei maximal 130° C zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit 30 ml Reduktionsgemisch auf, erwärmt die Lösung auf etwa 80° C und hält sie im Trockenschrank mindestens 15 min lang bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die blaue Lösung mit dem Reduktionsgemisch in einen 50 ml-Meßkolben übergespült und aufgefüllt. Sie wird gegen ein genau so behandeltes Blinddestillat unter Verwendung eines Gelbfilters in einer 30 mm-Küvette gemessen. Der Arsengehalt wird aus einer Einmeßkurve abgelesen.

Die verwendeten Glasgefäße müssen sorgfältig gereinigt sein. Gegebenenfalls wird ein Arsengehalt der Chemikalien durch Kompensationsmessung ausgeglichen.

Zusammenfassung.

Es wird über eine Verbesserung des von C. J. Rodden beschriebenen Verfahrens für die photometrische Bestimmung geringer Arsengehalte nach der Molybdänblau-Methode berichtet. Die Versuche wurden mit Blei und Bleilegierungen ausgeführt und das Arsen wurde von den Legierungsbestandteilen durch Destillation als Arsen(III)-chlorid mit Hilfe einer Spezialapparatur abgetrennt. Dadurch, daß die Reduktion des Molybdates zu Molybdänblau mit einer gewissen Menge von Hydrazinsulfat und bei konstanter Temperatur von 80° C durchgeführt wurde, gelang es, die Arbeitsmethode so zu verbessern, daß Arsengehalte von 0,0001 bis 0,2% mit einem maximalen Fehler von ± 0,005% vom Sollwert bestimmt werden konnten. Das Verfahren läßt sich in etwa 6 Std durchführen.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Blumenthal für seine Unterstützung bei dieser Arbeit meinen Dank aussprechen; ferner danke ich Herrn Salewski für seine Hilfe bei der praktischen Durchführung.

Dipl.-Chem. H. Pohl, Berlin-Charlottenburg, Eichen-Allee 60.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Zur quantitativen Bestimmung von Phenolen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol.

Von

HELMUT ZAHN und ALBRECHT WÜRZ.

(Eingegangen am 3. August 1951.)

Wenn man auf Seidenfibroin eine wäßrig-alkoholische Lösung von Dinitrofluorbenzol (DNFB) bei 40° einige Stunden einwirken läßt, so werden die phenolischen Hydroxylgruppen der eingebauten Tyrosinreste quantitativ verätherт. Aus dem salzsauren Hydrolysat der dinitrophenylierten Seide läßt sich das Hydrochlorid des DNP-O-Tyrosins in guter Ausbeute isolieren[1]. Diese Ergebnisse regten dazu an, die Brauchbarkeit von DNFB zur quantitativen Abscheidung von Phenolen in Form ihrer Dinitrophenyl (DNP)-Äther zu prüfen. BOST und NICHOLSON[2] hatten bereits vorgeschlagen. Phenole durch die Dinitrophenylierung mit 2.4-Dinitro*chlor*benzol (DNClB) zu charakterisieren. Die Dinitrophenyläther fallen krystallin an, lassen sich leicht umkrystallisieren und schmelzen scharf.

Die Arbeitsweise dieser Autoren ist die folgende: 0,01 Mol Phenol und 0,01 Mol NaOH werden in 5 ml Wasser gelöst und mit 0,01 Mol DNClB in 30 ml Äthanol versetzt. Das meist dunkelrot, vielfach fast schwarz gefärbte Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, bis die dunkle Farbe verschwindet. Die Dinitrophenyläther der Phenole werden nach dem Erkalten abgesaugt und umkrystallisiert.

Zu den Nachteilen dieser Methode zählt die stark alkalische Reaktion der Natriumphenolate, die hohe Reaktionstemperatur von 100° und die Tatsache, daß nicht alle phenolischen Hydroxylgruppen mit DNClB reagieren. So fanden BRADY und BODGER[3], daß unter den isomeren Oxybenzaldehyden nur der m- und p-Oxybenzaldehyd mit Natriumäthylat und DNClB glatt verätherт wird, während Salicylaldehyd nicht reagiert. Hier bildet sich in 95%igem Alkohol das Natriumsalz des Dinitrophenols, in absolutem Alkohol Dinitrophenetol. Die Autoren haben bewiesen, daß dieses abweichende Verhalten des Salicylaldehyds nicht auf einer sterischen Hinderung beruht, da das Salicylaldehydmethylphenylhydrazon mit DNClB glatt zum DNP-Äther reagiert.

Von MANNICH[4] stammt eine quantitative Bestimmungsmethode für Morphin. Dieses wird mit DNClB umgesetzt.* Der Morphindinitrophenyläther kann titriert werden.

* Fußnote siehe S. 184.

Die Dinitrophenylierung von Phenolen mit DNFB.

Bei Verwendung von DNFB an Stelle von DNClB kann man Phenole bei Zimmertemperatur in praktisch neutralem Medium quantitativ dinitrophenylieren.

Wir lösten 1 Millimol des betreffenden Phenols und 1,05 Millimole DNFB in 10 ml Dimethylformamid in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kölbchen auf und fügten 5 ml Wasser hinzu, welches je phenolische Hydroxylgruppe 126 mg (= 1,5 Millimole) $NaHCO_3$ enthielt. Bei zwei- und mehrwertigen Phenolen werden 15 ml Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet.

Bei der Vermischung der organischen mit der wäßrigen Lösung tritt eine leichte Erwärmung auf, ohne daß sich das Gemisch wie beim DNClB verfärbt. Zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet man die Menge des gasförmig entweichenden Kohlendioxyds. Bei Zimmertemperatur (18—20° C) lag die Reaktionsdauer für quantitative Dinitrophenylierung zwischen einigen Minuten (Hydrochinon) und 3 Std (β-Naphthol, p-Oxydiphenyl).

Um den Endpunkt der Dinitrophenylierung zu erkennen, wurden kleine Tropfen der Reaktionslösung auf Papier mit einer sodaalkalischen Lösung diazotierter Sulfanilsäure** besprüht, bis die Kupplungsreaktion auf überschüssige Phenolgruppen ausbleibt.

Nach 3 Std ist ein Teil des Dinitrophenyläthers bereits krystallin ausgefallen. Der Rest wird nach Verdünnung des Ansatzes mit 10 ml Äthanol durch vorsichtige tropfenweise Zugabe von 60—70 ml Wasser unter stetem Schütteln quantitativ ausgefällt. Bei zu rascher Fällung mit Wasser erhält man Sirup. Die niedrig schmelzenden und leichter löslichen Dinitrophenyläther z. B. des Phenols erscheinen häufig erst nach Zugabe von Wasser und müssen durch Reiben mit dem Glasstab zuerst zur Krystallisation veranlaßt werden, bevor man die Fällung mit Wasser vollendet.

Eine partielle Krystallisation der Dinitrophenyläther bereits vor Zugabe von Wasser läßt sich ferner dadurch erreichen, daß man das Verhältnis zwischen Dimethylformamid und Wasser im ursprünglichen Ansatz herabsetzt (z. B. 8 ml Dimethylformamid und 5 ml Wasser).

---

* Eine Abkürzung dieser Morphinbestimmung konnten kürzlich Otto Dann und Franz Wippern (Deutsche Apothekerzeitung 1951, in Druck) dadurch erreichen, daß sie anstelle von DNClB das DNFB verwandten. Nach 2,5 Std war die Verätherung bei Zimmertemperatur beendet.

** 50 g Sulfanilsäure werden in 250 ml 10%iger Kalilauge gelöst, abgekühlt, mit 200 ml 10%iger Natriumnitritlösung versetzt und aus einem Scheidetrichter in eisgekühlte Salzsäure (80 ml konz. Salzsäure und 40 ml Wasser) eingetropft. Das ausgefallene Diazoniumchlorid wird abgesaugt, mit Eiswasser, Alkohol und Äther gewaschen und vorsichtig an der Luft getrocknet. Es ist im Eisschrank mehrere Monate haltbar. Auch bei Zimmertemperatur findet nur geringe Zersetzung statt. Unmittelbar vor dem Besprühen stellt man sich eine Lösung von 0,1 g Diazoniumsalz in 20 ml 10%iger Sodalösung her[5].

Sobald sich die Krystalle nach der Fällung klar abgesetzt haben, filtriert man mit dem Filtertiegel G 2 oder G 3, wäscht mit wenig 50%igem kalten Methanol und viel Wasser aus und trocknet je nach Schmelzpunkt des Derivates über Nacht im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure oder 1 Std im Trockenschrank bei 105°.

Ergebnisse.

Mit der beschriebenen Methode wurden bei folgenden Phenolen die Dinitrophenyläther quantitativ abgeschieden und gravimetrisch ermittelt: Phenol, o-Kresol, p-Kresol, α-Naphthol, β-Naphthol, p-Oxydiphenyl, Resorcin, Hydrochinon, Eugenol, Isoeugenol, Vanillin, o-Nitrophenol und p-Nitrophenol. Die DNP-Derivate waren bereits bekannt[2]. Die abgesaugten trockenen Reaktionsprodukte schmelzen im allgemeinen um 0—2° niedriger, als in der Literatur beschrieben wird. Nach einmaliger Umkrystallisation in Äthanol wurden die richtigen Schmelzpunkte gefunden. Von folgenden Phenolen wurden die Dinitrophenyläther erstmalig dargestellt und quantitativ isoliert: Salicylaldehyd, Brenzcatechin, Pyrogallol, Phloroglucin und Gallussäure.

Weder 2,4-Dinitrophenol noch Salicylsäure reagierten unter den angegebenen Reaktionsbedingungen mit DNFB. Bei Saligenin (o-Oxybenzylalkohol) wurde zwar in 2,25 Std eine quantitative Reaktion beobachtet, es konnte jedoch kein gut krystallisiertes, für die gravimetrische Bestimmung geeignetes Produkt isoliert werden.

Es wurde daran gedacht, Phenole, deren DNP-Äther schlecht krystallisieren (z. B. DNP-Saligenin) alkalisch zu spalten und das entstandene Dinitrophenol zu bestimmen. So wurde DNP-Phenol mit 3%iger alkoholischer Kalilauge, ferner in 3 n Kalilauge und 5 n Kalilauge 1, 2 und 4 Std am Rückfluß gekocht, im 1. Falle der Alkohol entfernt und das hydrolytisch gebildete Dinitrophenol mit Nitron[6] gefällt. Bei Hydrolyse mit der alkoholischen Kalilauge nach 1 Std Rückflußkochung wurde eine Ausbeute von 88—90% beobachtet, eine quantitative Bestimmung konnte jedoch nicht erzielt werden.

Diskussion.

Die Reaktion mit DNFB eignet sich zur gravimetrischen Bestimmung der gewöhnlichen Phenole. 2,4-Dinitrophenol (Dissoziationskonstante $1{,}1 \cdot 10^{-4}$) oder Salicylsäure (Dissoziationskonstante $4 \cdot 10^{-14}$) reagieren nicht. Zu berücksichtigen ist, daß unter den übrigen funktionellen Gruppen die primären und sekundären Aminogruppen sowie die Sulfhydrylgruppen leicht mit DNFB reagieren. Dagegen setzen sich Carboxylgruppen mit DNFB nicht um. Alkoholische Hydroxylgruppen reagieren wesentlich langsamer mit DNFB und können in einzelnen Fällen, wie

das Beispiel des Saligenins zeigt, die Bestimmung von Phenolen stören. Dagegen wurde kein störender Einfluß der alkoholischen Gruppen der eingebauten Serin- und Threoninreste bei der Dinitrophenylierung von Tyrosin in Seide beobachtet[1].

Der Vorteil der Anwendung des DNFB liegt in der niedrigen Reaktionstemperatur (20°) und der praktisch neutralen Reaktion der Ansätze (p_H 7—7,5). Somit werden die Dinitrophenyläther der Phenole unter sehr milden Bedingungen gewonnen.

Dimethylformamid hat sich unter einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln besonders bewährt, während andere mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie Dioxan, Aceton, Tetrahydrofuran, niedere Alkohole, Butyrolacton, Formamid, Acetonitril bei den gewählten Bedingungen mit DNFB reagieren. Versuche, im schwach sauren Medium zu arbeiten, indem man den abgespaltenen Fluorwasserstoff mit Natriumacetat statt mit Bicarbonat bindet, sind im Gange.

Eine Dinitrophenylierung mehrwertiger Phenole in Orthostellung war mit DNClB bisher nicht beschrieben worden.

Die Dinitrophenyläther der Phenole sind gegen 20%ige Salz- oder Schwefelsäure bei 105° 24 Std lang stabil. Diese Tatsache ermöglicht die präparative Isolierung von Dinitrophenyläthern von in Makromolekülen eingebauten Phenolgruppen, soweit sich diese Makromoleküle wie im Falle der Proteine durch saure Hydrolyse aufspalten lassen[1].

Beschreibung der Versuche.

Das Dinitrofluorbenzol (DNFB) wurde durch einstufige Nitrierung von Fluorbenzol (Höchst) dargestellt[7].

1. Dinitrophenylsalicylaldehyd.

122 mg Salicylaldehyd und 195 mg DNFB werden in 10 ml Dimethylformamid gelöst und mit 126 mg $NaHCO_3$ in 5 ml Wasser versetzt. Die hellgelbe Lösung erwärmt sich leicht und CO_2 entweicht. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein krystalliner Niederschlag ab. Nach 3 Std fügt man 10 ml Alkohol hinzu und tropft 70 ml dest. Wasser bei dauerndem Umschütteln langsam zu. Nach Klärung der Mutterlauge wird abgesaugt, mit wenig 50%igem Methanol und viel Wasser ausgewaschen und 1 Std bei 105° getrocknet. Ausbeute 99,8%. Zur Reinigung wird aus Äthanol umkrystallisiert. F = 112,5°.

$C_{13}H_8O_6N_2$	(288,1)	Ber. C 54,15%	H 2,43%
		Gef. 53,97	2,50

2. Bisdinitrophenylbrenzcatechin.

Man löst 110 mg Brenzcatechin und 390 mg DNFB in 15 ml Dimethylformamid und fügt 252 mg $NaHCO_3$ in 5 ml Wasser zu. Nach 3 Std behandelt man mit Äthanol und Wasser wie oben beschrieben. Ausbeute 99,5% d. Th. Einmaliges Umkrystallisieren gibt ein analysenreines Produkt, welches bei 142° schmilzt.

$C_{18}H_{10}O_{10}N_4$	(442,1)	Ber. C 48,86%	H 2,26%
		Gef. 48,67	2,27

3. Trisdinitrophenylpyrogallol.

126,1 mg Pyrogallol und 585 mg DNFB werden in 15 ml Dimethylformamid gelöst und mit 378 mg $NaHCO_3$ in 5 ml Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle ab. Nach 3 Std wird in der beschriebenen Weise aufgearbeitet. Ausbeute 99,5% d. Th. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton wird ein analysenreines Produkt erhalten, welches bei 203° schmilzt.

$C_{24}H_{12}O_{15}N_6$	(624,1)	Ber. C	46,15%	H 1,92%
		Gef.	45,91	1,86

4. Trisdinitrophenylphloroglucin.

Ansatz wie beim Pyrogallol beschrieben. Ausbeute = 99,2% d. Th. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton wird ein analysenreines Produkt erhalten. F = 183,5°.

$C_{24}H_{12}O_{15}N_6$	(624,1)	Ber. C	46,15%	H 1,92%
		Gef.	46,06	1,82

5. Trisdinitrophenylgallussäure.

170,1 mg Gallussäure und 585 mg DNFB werden in 15 ml Dimethylformamid gelöst und mit 504 mg $NaHCO_3$ in 5 ml Wasser versetzt. Nach 3 Std werden 10 ml Äthanol und 70 ml Wasser in einem Zuge zugegeben. Hierbei löst sich der ursprüngliche Niederschlag (Natriumsalz der Trisdinitrophenylgallussäure) wieder auf. Die klare Lösung wird mit 2 n Essigsäure vorsichtig bei stetem Rühren gefällt und am Ende 2 n Salzsäure bis p_H 3 zugefügt. Bei vorsichtiger Fällung erhält man ein gut filtrierbares Produkt, welches nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt und in der beschriebenen Weise aufgearbeitet wird. Ausbeute 99,6%. Nach einmaligem Umkrystallisieren durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser erhält man ein analysenreines Produkt mit F = 292° (Zers.).

$C_{25}H_{12}O_{17}N_6$	(668,5)	Ber. N	12,59%
		Gef.	12,59

Die Analysen wurden im Mikro-Labor des hiesigen Chemischen Institutes ausgeführt, wofür wir Herrn Dr. A. Götz zu Dank verpflichtet sind.

Literatur.

[1] Zahn, H., u. A. Würz: Biochem. Z. (Im Druck.). — [2] Bost, R. W., u. F. Nicholson: J. Amer. chem. Soc. **57**, 2368 (1935). — [3] Brady, O. L., u. W. H. Bodger: J. chem. Soc. (Lond.) **1932**, 952. — [4] Mannich, C.: Arch. Pharm. Ber. dtsch. pharm. Ges. **273**, 97 (1935); vgl. diese Z. **116**, 374, 376 (1939). — [5] Reumuth, H., u. W. Köhler: Zeiß Textilbrief B I, 4, 9. — [6] Cope, W. C., u. J. Barab: J. Amer. chem. Soc. **39**, 510 (1917). — [7] Zahn, H., u. A. Würz: Angew. Chem. **63**, 147 (1951).

Priv.-Doz. Dr. H. Zahn, Heidelberg, Keplerstr. 55.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz, Österreich (Vorstand: Prof. Dr. H. Lieb).

Die mikroanalytische Bestimmung der Carbonylgruppe.

Von

W. Schöniger und H. Lieb unter Mitwirkung von K. Gassner.

(Eingegangen am 6. August 1951.)

Für die Bestimmung von Carbonylgruppen in organischen Verbindungen sind zahlreiche Methoden angegeben worden. Ein Teil dieser Verfahren beruht auf der Abscheidung schwerlöslicher Derivate der Carbonylverbindungen, wie der Phenylhydrazone[1], Semicarbazone[2–4], Dinitrophenylhydrazone[5] und der anschließenden quantitativen Bestimmung dieser Verbindungen nach ihrer Isolierung. Nach anderen Methoden bringt man die carbonylgruppenhältige Verbindung mit Natriumbisulfit oder Hydroxylaminchlorhydrat zur Reaktion und bestimmt den Überschuß an Reagens oder die freiwerdenden Reaktionsprodukte (Natriumhydroxyd, Salzsäure) maßanalytisch[6–19]. Die meisten der erwähnten Verfahren benötigen Einwaagen zwischen 0.1 und 0.5 g.

Mikromethoden mit Einwaagen von 5—15 mg sind nur in geringer Zahl vorgeschlagen worden. Sie eignen sich meist nur für eine beschränkte Anzahl von Verbindungen. Die einzige Methode, welche allgemeinere Anwendung finden kann, hat F. v. Falkenhausen[20] nach dem Makroverfahren von H. Strache[21] ausgearbeitet; doch weist auch diese Methode verschiedene Mängel auf, die ihre Anwendbarkeit wesentlich beeinträchtigen.

Das Prinzip des Verfahrens von Strache-Falkenhausen ist folgendes:

Die carbonylgruppenhaltige Verbindung wird nach dem Auflösen in Pyridin mit einer bekannten Menge Phenylhydrazinchlorhydrat zur Reaktion gebracht und das überschüssige Phenylhydrazinchlorhydrat ohne vorherige Abtrennung des Hydrazons quantitativ bestimmt. Zu diesem Zweck wird die Bestimmung in dem Apparat zur Mikrobestimmung des aktiven Wasserstoffes nach Zerewitinoff-Flaschenträger[22] durchgeführt, das überschüssige Phenylhydrazinchlorhydrat mit heißer Fehlingscher Lösung zersetzt und der freiwerdende Stickstoff gasvolumetrisch erfaßt.

$$2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 = 2\,N_2 + C_6H_6 + C_6H_5OH + 2\,H_2O.$$

Wir haben uns vor einiger Zeit mit dieser Methode unter Verwendung einer etwas abgeänderten Apparatur von A. Soltys[23] zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes genauer befaßt und konnten eine Fehlerquelle aufdecken[24]. Die Resultate waren aber trotz der Eliminierung des Blindwertes nicht besser als die von Falkenhausen erhaltenen, weil eben die Umsetzung mit Phenylhydrazin zum Hydrazon durchaus nicht immer quantitativ verläuft.

Verschiedene Autoren[25–28] empfehlen für die qualitative und quantitative Bestimmung von Carbonylgruppen *2.4-Dinitrophenylhydrazin* als Reagens, das Hydrazone von sehr geringer Löslichkeit in quantitativer Ausbeute liefert. Wir versuchten nun eine maßanalytische Mikromethode auszuarbeiten, bei der von dieser Eigenschaft des 2,4-Dinitrophenylhydrazins Gebrauch gemacht wird.

Das Prinzip unserer Methode, über die wir in einer vorläufigen Mitteilung[29] kurz berichteten, ist folgendes:

Die zu untersuchende Substanz (3—5 mg) wird in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel aufgelöst und mit einem Überschuß einer salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin bekannten Gehaltes zur Reaktion gebracht. Nach quantitativer Abtrennung des entstandenen Dinitrophenylhydrazons wird das überschüssige 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Titan(III)-chlorid zu der entsprechenden Diaminoverbindung reduziert und das dabei nicht oxydierte Titan(III)-chlorid mit einer Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung quantitativ erfaßt. Parallel mit jeder Versuchsserie wird eine *Leerwertbestimmung* ausgeführt. Zur vollständigen Reduktion werden für 1 Mol 2,4-Dinitrophenylhydrazin 12 Äquivalente Titan(III)-chlorid verbraucht:

$$(NO_2)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2 + 12\,H = (NH_2)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2 + 4\,H_2O.$$

Die Differenz beider Titrationen — der Leerwertbestimmung und der eigentlichen Analyse — entspricht der Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazin, welche zur Hydrazonbildung verbraucht wurde. Durch einfache Rechnung kann nun die Zahl der mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Reaktion getretenen Carbonylgruppen ermittelt werden.

Die Gegenüberstellung der von Falkenhausen und der von uns erhaltenen Resultate zeigt die Überlegenheit der neuen Methode.

Wie aus der Betrachtung der Carbonylwerte, bzw. noch deutlicher aus den Werten über die Anzahl Carbonylgruppen hervorgeht, sind die mit der Dinitrophenylhydrazinmethode ermittelten Werte genauer als die auf gasvolumetrischem Wege nach Strache-Falkenhausen erhaltenen.

Carbonylgruppenfreie Substanzen, die nach Strache-Falkenhausen positive Carbonylwerte ergaben — in einem Falle wurde sogar ein Carbonylwert von 7,5% erhalten —, zeigten mit dem maßanalytischen Verfahren keine Carbonylgruppen an.

Ein weiterer Vorteil der Dinitrophenylhydrazinmethode ist die leichte Durchführbarkeit von Analysen flüssiger Verbindungen, sowie die Möglichkeit, die Umsetzung zum Dinitrophenylhydrazon der Art der Substanz mehr anpassen zu können, da ja dieser Teil des Verfahrens beliebig lang und bei beliebiger Temperatur ausgeführt werden kann, was bei Anwendung von Phenylhydrazinchlorhydrat nicht möglich ist, da sich dieses sehr bald zersetzt.

Während bei der Phenylhydrazinmethode lediglich Pyridin als Lösungsmittel verwendet wird, kann bei dem neuen Verfahren jedes mit Wasser mischbare Lösungsmittel gebraucht werden.

Tabelle 1.

Substanz	% Carbonyl			Zahl der Carbonylgruppen		
	ber.	a	b	ber.	a	b
Vanillin	18,4	15,6	19,4	1	0,86	1,05
		18,9	19,1		1,03	1,08
		19,0	19,0		1,03	1,03
		16,6	19,4		0,91	1,05
Benzoin	13,2	10,2	12,8	1	0,77	0,97
		10,9	12,6		0,82	0,95
		10,6	12,7		0,80	0,96
Benzophenon	15,4	6,6	14,9	1	0,43	0,97
		3,5	13,8		0,23	0,90
		4,5			0,29	
p-Aminoacetophenon	20,7	16,5	19,7	1	0,80	0,95
		19,4	19,6		0,94	0,95
		15,1			0,73	
Benzil	26,6	13,1	13,3	2	0,99	1,00
		15,0	12,7		1,13	0,96
Cholestanonol	6,96	4,66		1	0,67	
		4,36			0,63	
Cholestanon	7,25		7,23	1		1,00
Phloroglucin	0,00	7,5	0,00			
		1.9				
Resorcin	0,00	0.8	0,00			
Diphenylharnstoffchl.	0,00	5,3	0,00			
p-Oxybenzaldehyd	22,9		23,4	1		1,02
			23,1			1,01
			23,7			1,03
Retenchinon	21,2		10,1	2		0,95
			10,0			0,94
Phthalaldehydsäure	18,5		18,5	1		1,00
Piperonal	18,6		18,2	1		0,98
			17,7			0,95
Salicylaldehyd	22,9		21,6	1		0,94
			21,0			0,91
Zimtaldehyd	21,2		20,9	1		0,99
			20,5			0,97
Acetophenon	23,0		23,0	1		1,00
			22,7			0,99

a = Werte von Falkenhausen[20]. — b = Werte nach unserer Methode.

Sämtliche Mängel, die einem mikrogasvolumetrischen Verfahren anhaften und die Genauigkeit der Methodik ungünstig beeinflussen, fallen bei der neuen Methode weg, da ja maßanalytisch gearbeitet wird.

Die neue Methode ist nicht allein auf die Verwendung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin beschränkt, es können sowohl p-Nitrophenylhydrazin, als auch 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin angewendet werden, worüber zur Zeit Versuche im Gange sind.

Zusammenfassung.

An Hand einer Vergleichstabelle wird die Überlegenheit der mikroanalytischen Bestimmung von Carbonylgruppen in organischen Verbindungen mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin nach Schöniger-Lieb gegenüber der gasvolumetrischen Mikromethode von Strache-Falkenhausen gezeigt. Während diese Autoren Phenylhydrazinchlorhydrat als Reagens verwenden und den Stickstoff gasvolumetrisch erfassen, wird nach unserer Methode das überschüssige Reagens maßanalytisch ermittelt. Zu diesem Zwecke wird das Dinitrophenylhydrazin mit Titan(III)-chlorid reduziert und das nicht oxydierte Titan(III)-chlorid mit Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung bestimmt.

Literatur.

[1] Ardagh, E. G. R., u. J. G. Williams: J. Amer. chem. Soc. **47**, 2983 (1925); vgl. diese Z. **82**, 393 (1930). — [2] Veibel, St.: Bull. Soc. Chim. France [4] **41**, 1410 (1927); vgl. diese Z. **89**, 458 (1932). — [3] Veibel, St.: J. chem. Soc. Lond. **1929**, 2423; vgl. diese Z. **99**, 241 (1934). — [4] Hobson, R. P.: J. chem. Soc. Lond. **1929**, 1384. — [5] Simon, E., u. C. Neuberg: Biochem. Z. **232**, 479 (1931); vgl. diese Z. **97**, 50 (1934). — [6] Romeo, G., u. E. D'Amico: Ann. Chim. Appl. **15**, 320 (1925); vgl. diese Z. **71**, 206 (1927). — [7] Clift, F. P., u. R. P. Cook: Biochem. J. **26**, 1788 (1932). — [8] Meyer, R. E.: Dtsch. Parfüm. Ztg **19**, 3 (1933); vgl. diese Z. **104**, 152 (1936). — [9] Bryant, W. M. D., u. D. M. Smith: J. Amer. chem. Soc. **57**, 57 (1935); vgl. diese Z. **112**, 302 (1938). — [10] Reclaire, A., u. R. Frank: Parfum. Essent. Oil Rec. **29**, 212 (1938). — [11] Sabetay, S.: Bull. Soc. Chim. France [5] **5**, 1419 (1938). — [12] Mitchell, J. Jr., D. M. Smith u. W. M. D. Bryant: J. Amer. chem. Soc. **63**, 573 (1941). — [13] Hähnel, S., u. M. Lennerstrand: Svensk Kem. Tidsk. **53**, 336 (1941). — [14] Hähnel, S.: Svensk Kem. Tidsk. **53**, 348 (1941). — [15] Light, A. E.: Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **14**, 42 (1942). — [16] Eitel, A.: J. prakt. Chem. [N. F.] **159**, 292 (1942). — [17] Martin, M. E., K. L. Kelly u. M. W. Green: J. Amer. pharmaceut. Assoc. **35**, 220 (1946). — [18] Diding, E., u. H. Hellberg: Farm. Revy **47**, 109 (1948). — [19] Smith, D. M., u. J. Mitchell jr.: Analyt. Chem. **22**, 750 (1950); vgl. diese Z. **132**, 315 (1951). — [20] Falkenhausen, F. v.: Diese Z. **99**, 241 (1936). — [21] Strache, H.: Mh. Chem. **12**, 524 (1891); **13** 299 (1892); vgl. dies. Z. **31**, 573, 576 (1892). — Benedikt, R., u. H. Strache: Mh. Chem. **14**, 270 (1893); vgl. diese Z. **33**, 105 (1894). — Strache, H., u. A. Brandl: Brennstoffchemie **7**, 341 (1926); Z. Unters. Lebensmitt. **55**, 50 (1928); vgl. diese Z. **72**, 74 (1927); **81**, 340 (1930). — [22] Flaschenträger, B.: Z. physiol. Chem. **146**, 219 (1925); vgl. diese Z. **99**, 243 (1934). — [23] Soltys, A.: Mikrochem. **20**, 107 (1936); vgl. diese Z. **112**, 47 (1938). — [24] Lieb, H., u. W. Schöniger: Mikrochem. **35**, 407 (1950); vgl. diese Z. **132**, 186 (1951). — [25] Fernandez, O., L. Socias u. C. Torres: Ann. Soc. Española Fisica Quim. **30**, 37 (1932). — [26] Iddles, H. A., u. C. E. Jackson: Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit. **6**, 454 (1934); vgl. diese Z. **106**, 70 (1936). — [27] Houghton, R. E.: Amer. J. Pharmacy **106**, 62 (1934); vgl. diese Z. **110**, 218 (1937). — [28] Perkins, G. W., u. M. W. Edwards: Amer. J. Pharmacy **107**, 208 (1935); vgl. diese Z. **110**, 218 (1937). — [29] Schöniger, W., u. H. Lieb: Mikrochem. **38**, 165 (1951).

Prof. Dr. H. Lieb, Graz, Universitätsplatz 2.

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie
der Rhein. Westf. Techn. Hochschule Aachen.

Verfahrenswerte analytischer Methoden.

Von
ALWIN SCHLEICHER.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 27. Juli 1951.)

In Früherem hat Verfasser[1] gezeigt, daß das OHMsche Gesetz sich auf die Vorgänge in Elektrolytlösungen, so wie sie für analytische Zwecke gebraucht werden, anwenden läßt und Verfahrenswerte ergibt, die zur Beurteilung der Methoden dienen können. Es sind dies die Begriffe der Arbeit, der Leistung und des Widerstandes des Stromes.

Im Verfolg dieser Möglichkeit haben sich noch zwei weitere physikalische Werte gefunden, wie die *Stromkapazität* und die *Selbstinduktion* des Stromes. Zur Erläuterung derselben greifen wir auf die bekannten Vorgänge bei den Säure/Basen- und den Redox-Titrationen zurück.

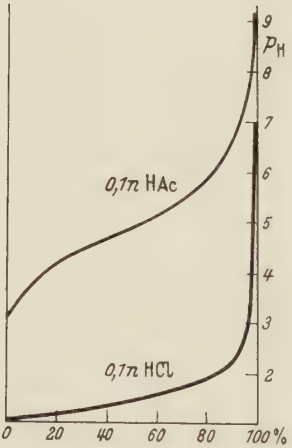


Abb. 1. Neutralisationskurven von 0,1 n HCl und 0,1 n HAc.

1. Neutralisationstitrationen

Die Abb. 1 zeigt den Verlauf der Neutralisation gleicher Volumina 0,1 n HCl und 0,1 n HAc mit 0,1 n NaOH an der Änderung der p_H-Werte mit prozentual fortschreitender Absättigung der Säure.

Bewertet man beide Vorgänge nach der von ihnen geleisteten Arbeit gemäß der im Früheren für diese gegebenen Formel, so sieht man, daß diese in beiden Fällen die gleiche ist. Das Produkt der beiden Arbeitsfaktoren ist das Gleiche, weil beide jeweils die gleiche Größe haben. Der Kapazitätsfaktor, bezogen auf die Wasserstoffionenkonzentration, ist $0{,}1 \times$ Vol., der Intensitätsfaktor beträgt 6 p_H, wovon man sich sowohl am praktischen Versuch, wie auch aus der Berechnung der hierfür gegebenen Formeln überzeugen kann[2].

In ihrem Verlauf unterscheiden sich aber die beiden Kurven wesentlich, im besonderen besitzt die schwache Säure bei 50 %igem Umsatz eine als *Pufferkapazität* bekannte Eigenschaft, welche sich in der Titrationskurve durch einen Wendepunkt ausdrückt.

Eine Pufferlösung zeichnet sich durch die geringe Empfindlichkeit ihres p_H-Wertes gegen den Einfluß geringer Mengen hinzutretender $H^{\cdot}$ oder OH' aus. Sie steht damit in einem gewissen Gegensatz zu der reinen Base oder Säure, bei welchen ein solcher eine wesentliche Änderung des p_H-Wertes hervorruft. Nach D. D. VAN SLYKE[3] bezeichnet man die Aufnahmefähigkeit einer Säure bzw. Base als eine Erscheinung ihrer Kapazität. Wird also eine *starke* Säure mit Lauge titriert, so ist ihre Kapazität anfänglich eine sehr große, sie nimmt allmählich, aber ständig ab, um im Endpunkt der Titration auf einen Wert nahe Null abzusinken. Anders die *schwache* Säure. Zwar nimmt auch bei ihr die Kapazität ständig ab, und zwar in stärkerem Maße als bei der starken, aber sie durchläuft bei hälftigem Umsatz einen größeren Wert, um dann wieder zu stärkeren Änderungen fortzuschreiten. Dies lassen die beiden Kurven erkennen, wenn man den Quotienten der Änderung der erfaßten Menge zur Änderung des p_H-Wertes bildet. Bezeichnen wir den ersteren Faktor mit Δ mg, d. h. der Milligramm erfaßten $H^{\cdot}$, den letzteren mit Δp_H, so ist die Kapazität gleich dem Quotienten beider Werte.

Physikalisch bezeichnet man beim Stromfluß den Kapazitätsfaktor mit der Anzahl Coulombs (C), den der Intensität mit dem Spannungsabfall während desselben (V) und drückt ihn in FARAD-Einheiten aus, so daß

$$F = C/V.$$

Die erfaßte Menge an $H^{\cdot}$ kann man nach dem FARADAYschen Gesetz unter Einsetzen des zugehörigen Wertes des elektrochemischen Äquivalentes (el. Äqu.) ebenfalls in C ausdrücken, so daß sich die Kapazität nach der Formel:

$$\frac{\text{mg}}{\text{el. Aqu.} \times \Delta\, p_H}\ \text{Farad}$$

errechnen läßt.

Zur Ermittlung des Endpunktes einer Titration bedient man sich bei ihrer elektrometrischen Durchführung des Differenzenquotienten aus dem Potential bzw. dem p_H-Wert zu derjenigen der erfaßten Menge, also der reziproken Größe:

$$\frac{\Delta\, p_H \times \text{el. Äqu.}}{\Delta\, \text{mg}}$$

Hat sie einen Maximalwert erreicht, so liegt bei ihm der gesuchte. Diese Formel entspricht dem in Früherem abgeleiteten Wert des inneren Widerstandes:

$$\frac{p_H \times \text{el. Äqu.}}{\text{mg}} \times \text{s},$$

jedoch mit dem Unterschied, daß hier noch der Zeitfaktor s hinzutritt. s bedeutet den Zeitverbrauch während des Vorganges und wird in Sekunden gemessen.

Dieser Ausdruck resultierte aus dem Leistungsgesetz bzw. aus dem Leistungsbegriff, der ohne den Zeitverbrauch nicht denkbar ist. Man kann aber die Leistung einer Neutralisation nicht errechnen, da eine Zeitdauer nicht beobachtbar ist. Sie ist offenbar unmeßbar klein und damit die Leistung selbst sehr groß. Da man gleichwohl den Differenzenquotient zur Bestimmung des Endpunktes heranziehen kann, so steckt in ihm der Begriff des inneren Widerstandes. Er ist reziprok zu demjenigen der Kapazität, d. h. die Neutralisation beginnt mit einem geringen inneren Widerstand und endet mit einem Maximalwert desselben. Das ergibt sich auch, wenn man an dem Kurvenzug der starken Säure die Werte $\Delta p_H/\Delta mg$ abliest.

Bei der schwachen Säure zeigt sich im Moment der größten Pufferkapazität ein Minimalwert, hier ist $\Delta p_H/\Delta mg$ kleiner als in den Lagen vorher und nachher. Wir haben hier also einen kleinen inneren Widerstand, so daß man wohl berechtigt ist, ebenso von einem *Pufferwiderstand* zu sprechen, wie von einer Pufferkapazität.

Damit ist auch die Erklärung für die *Pufferwirkung* gegeben, sie beruht nicht auf dem Einfluß einer unmittelbar auftretenden Kraft, sondern auf dem verkleinerten inneren Widerstand. Hier wirken zwei Kraftkomponenten aufeinander, einmal diejenige des zugesetzten $H^{\cdot}$ bzw. OH' und zum anderen die des inneren Widerstandes. Es ist jetzt auch leicht zu verstehen, warum diese Erscheinung nur bei schwachen Säuren auftritt, diese geben ihre $H^{\cdot}$ nur in dem Maße frei wie der protolytische Vorgang fortschreitet. Der zu überwindende Widerstand liegt in der Bindung des H-Atoms an den organischen Säurerest, also ändert er sich mit der Stärke der Säure.

Aus der Formel für die Kapazität ergibt sich ein neuer Ausdruck für die Empfindlichkeit bzw. Genauigkeit einer Reaktion. Danach sind diese um so größer, je kleiner der Wert $\Delta mg/\Delta p_H$ wird. Der Nullwert kann praktisch nicht erreicht werden. Man muß somit die Empfindlichkeit bzw. Genauigkeit durch diese Beziehung zum Ausdruck bringen und nicht durch einen einzelnen Wert. Dem entspricht die Berechnung des Titrierfehlers, wie sie Kolthoff[2] und Verfasser[1] aus der Änderung des p_H-Wertes und derjenigen der Volumina vornehmen. In ähnlicher Weise zieht auch Hägg[2] die Pufferkapazität bzw. die Neigung der Titrationskurve im Äquivalenzpunkt zu seiner Bestimmung heran.

2. Polarographie.

In ganz ähnlicher Weise läßt sich die Existenz des inneren Widerstandes bei elektroanalytischen und zwar bei den polarographischen Verfahren nachweisen. Bei ihnen ermittelt man bekanntlich die Stromstärke, deren Größe eine quantitative Aussage ermöglicht, beim Halbwellenpotential des Kurvenzuges. Ein solcher ist in Abb. 2 gezeigt.

In ihr entspricht die Anordnung der Koordinaten zueinander derjenigen der Abb. 1. Bildet man hier wieder den Differenzenquotient C V bzw. V C, so sieht man wiederum, daß beim Halbwellenpotential ein Maximum der Kapazität und ein Minimum des inneren Widerstandes liegt. Hier ist das System am aufnahmefähigsten für die Stromarbeit und bietet dieser den geringsten Widerstand. Da auch hier ein Zeitverbrauch nicht feststellbar ist, so sind die Kurven reine Kapazitätskurven, so daß man aus ihnen sowohl qualitative wie auch quantitative Aussagen gewinnt.

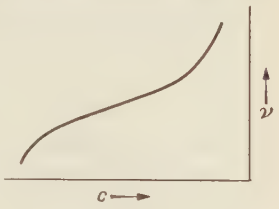


Abb. 2.

3. Redox-Titrationen.

Wenden wir uns nunmehr den nicht momentan verlaufenden, also den verzögerten und damit induktiv oder katalytisch beeinflußbaren Vorgängen zu, so stoßen wir bei den titrimetrischen Verfahren auf Redox-Vorgänge. Die bekanntesten, weil viel gebrauchten, sind diejenigen mit dem Permanganat-Ion. Sie sind zugleich auch wohl die beststudierten. Erinnert sei an die Arbeiten von A. Skrabal über die Oxalsäuretitration und diejenigen von F. Kessler, C. Zimmermann und W. Manchot über diejenige des zweiwertigen Eisens in salzsaurer Lösung. Hier werden in einem irreversiblen Vorgang zumeist mehrere Oxydationsstufen beobachtet.

Die beiden charakterisierenden Momente sind einmal das Auftreten mehrerer höherer Wertigkeitsstufen während eines ersten verzögerten Vorganges und dessen Beschleunigung mit dem Erscheinen von Mn^{++}, die man zur Vermeidung der Verzögerung auch schon von vornherein zusetzt.

Die hier folgenden Reaktionsgleichungen entsprechen nicht ganz den von den verschiedenen Forschern gewählten und den sonst in Lehrbüchern auffindbaren, sie dienen hier der Vereinfachung und klaren Herausschälung der wichtigsten.

Skrabal[1] unterscheidet 3 Perioden, die er Inkubations-, Induktions- und Endperiode benennt. In der ersteren verlaufen die mit 1 und 2 gekennzeichneten Reaktionen:

$$KMnO_4 + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn(III) + CO_2, \qquad (1)$$

$$H_2C_2O_4 + Mn(III) \rightarrow Mn(II) + CO_2. \qquad (2)$$

1 ist ein langsamer, meßbarer Vorgang, 2 dagegen verläuft praktisch momentan. Der letztere erscheint aber auch in den beiden folgenden Perioden und wird als Induktionsvorgang angesehen. Durch ihn wird 1 beschleunigt, so daß der Gesamtvorgang 3:

$$KMnO_4 + H_2C_2O_4 \rightarrow Mn(II) + CO_2 \qquad (3)$$

titrimetrisch verwendet werden kann, insbesondere dann, wenn Mn^{++}-Ionen schon von Anfang an vorliegen.

Neben Mn(III) wird aber auch Mn(IV) gebildet, ferner entsteht ein Mn(III)-Oxalat, so daß im ganzen gesehen eine ganze Reihe von Oxydationsstufen mit mehr oder weniger großer Beständigkeit gebildet wird.

Ähnlich liegen die Erscheinungen bei der Eisen(II)-Titration in Gegenwart von Salzsäure. Hier beobachtet man deutlich wahrnehmbar die Bildung von gasförmigem Chlor, obgleich die Säure allein in verdünnter Lösung und bei derselben Temperatur dies nicht zeigt.

Die Erklärung hierfür, wie sie Manchot[5] gibt und auch andere Autoren annehmen, ist die Bildung höherwertiger Eisen-Ionen oder -Verbindungen, welche dann ihrerseits nicht nur vorhandenes Fe(II), sondern auch Cl′ oxydieren. Alle diese Erscheinungen werden nach Zimmermann[6] dann unterdrückt, wenn Mn·· schon fertig vorgebildet vorliegen (Reinhardt-Zimmermannsche Lösung).

Zum besseren Verständnis seien die zugehörigen Redox-Potentiale angeführt: $MnO_4'/Mn^{\cdot\cdot} = 1{,}52$, $Cl'/Cl_2 = 1{,}36$ und $Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 0{,}77$ V.

Diese Erscheinungen erinnern an diejenigen, wie sie bei der Entladung eines durch einen Transformator aufgeladenen Kondensators zu beobachten sind. Man erhält bei spektraler Zerlegung des auftretenden Funkenlichtes je nach Größe einer in den Schwingungskreis eingeschalteten *Selbstinduktions*spule entweder ein linien- d. h. energiereiches Funken- oder ein linien- und energiearmes Bogenspektrum. Zur Erleichterung des Funkenüberganges ionisiert man die Funkenstrecke durch Belichtung mit U.V.-Strahlen und vergrößert die Spule.

Das Permanganat-Ion entspricht mit seinem hohen Oxydationspotential einem solchen Kondensator. Es ist energiegeladen und vermag sowohl das energieärmere Cl′, wie auch das $Fe^{\cdot\cdot}$ aufzuladen. Es erfolgt also die Reaktion 1:

$$MnO_4' + Cl' \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + Cl_2. \qquad (1)$$

Ihr folgt 2:

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \qquad (2)$$

so daß sich insgesamt vollzieht:

$$MnO_4' + Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot}. \qquad (3)$$

Die Reaktionen 1 und die mit ihr gleichzeitig auftretenden Oxydationen sind solche der Selbstinduktion, während 2 Induktionen sind.

Die physikalische Formel für die Selbstinduktion lautet:

$$H = \frac{V \times s}{A}.$$

Sie wird in Henry-Einheiten angegeben.

Wie man sieht ist H groß, wenn V groß und A klein sind. Beide Momente sind bei den Reaktionen 1 gegeben, während im entgegengesetzten Fall von V/A die Reaktionen 2 vorliegen. V/A entspricht dem inneren Widerstand und somit ist:

$$H = W_i \times s.$$

Die Selbstinduktion ist der ins zeitlich meßbare gerückte innere Widerstand.

Vergrößert man also in einem an sich langsam verlaufenden Vorgang die Reaktionsgeschwindigkeit, sei es durch Induktion oder durch Katalyse, so wird H klein, es sinkt zu einem kleineren oder sogar dem unmeßbar kleinen Wert des inneren Widerstandes ab.

Zieht man die Kapazität in die Betrachtung ein, so zeigt sich zunächst, daß diese mit der Formel:

$$F = \frac{A \times s}{V}$$

bezüglich der Werte von A und V in einem reziproken Verhältnis zur Selbstinduktion steht, nicht aber in bezug auf die Zeit. Es gilt:

$$H \cdot F = s^2.$$

Im Verlaufe einer Reaktion ist F durch die vorgelegte Menge gegeben und wird immer kleiner. Damit aber wächst H. Das bedeutet, daß grundsätzlich *jede Reaktion* gehemmt werden kann und zwar vor allen Dingen gegen das Ende hin. Dabei können auch solche Fälle eintreten, daß F seinen Minimalwert nicht erreicht. Die Reaktion ist dann nicht nur verzögert, sondern auch analytisch unvollständig.

Aber auch das Gegenteil kann eintreten, daß nämlich die Kapazität überschritten wird. Man beobachtet, daß bei der Eisentitration in salzsaurer Lösung bei steigender Verdünnung an Eisen und bei hoher Titriergeschwindigkeit Überwerte des Permanganatverbrauchs auftreten[7]. Wenn man also gegen Ende den Zulauf an Reagens nicht verlangsamt, wird die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge, also wiederum A, zu groß. Mit ihr wächst aber F. Man sieht, wie der Zeitfaktor auch in diese scheinbar zeitunabhängigen Vorgänge mit hereinspielt. Sie sind ebenso zeitlich abhängig wie die in früherem behandelten gehemmten Vorgänge der inneren Elektrolyse. Hieraus folgt, daß der eigentliche Zeitverbrauch auch bei titrimetrischen Bestimmungen nicht nur im wesentlichen durch die Dauer der Endpunktsbestimmung, sondern auch aus der Kinetik der Reaktion bedingt ist. Man könnte also auch hier Leistungswerte errechnen, welche jedoch auch wieder sehr günstige sein würden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß das Ohmsche Gesetz und die aus ihm bei der inneren Elektrolyse ableitbaren Werte des inneren Widerstandes, der Arbeit und der Leistung durch die der Kapazität und der Selbstinduktion erweitert werden können. Dies wird an bekannten Beispielen der Neutralisationstitration, der Polarographie und den Redoxtitrationen durchgeführt.

Literatur.

[1] A. Schleicher, diese Z. **131**, 245, 325 (1950); **133**, 135 (1951). — [2] Siehe z. B. G. Kortüm: „Lehrb. d. Elektrochem." S. 295f. Wiesbaden 1948. — I. M. Kolthoff: „Volumetric analysis" I, S. 49f. New York 1942. — G. Hägg u. H. Baumann: „Die theoret. Gundl. d. analyt. Chemie" S. 82f., Basel 1950. — [3] D. D. van Slyke, J. of biol. Chem. **52**, 525 (1922). — [4] A. Skrabal, Z. anorg. allg. Chem. **42**, 1 (1904). — [5] W. Manchot, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 98 (1932). — [6] Cl. Zimmermann, Ann. Chem. **213**, 312 (1882); vgl. diese Z. **21**, 108 (1882). — [7] Siehe Kolthoff[2] S. 175.

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Templergraben 55.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen. Apparate und Reagenzien.

Literatur. U. Hofmann und W. Rüdorff, Anorganische Chemie. Völlig neubearbeitete und erweiterte 14. Auflage der „Anorganischen Chemie" von K. A. Hofmann. VIII, 864 Seiten mit 116 Abbildungen und 5 Spektraltafeln. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1951. Preis geb. DM 25,—.

Der überaus raschen Entwicklung der Chemie in den Kriegs- und Nachkriegsjahren Rechnung tragend, wurde das zuletzt im Jahre 1943 neu bearbeitete Hofmannsche Werk sehr weitgehend umgeändert und ergänzt. Man findet beim Vergleich mit der früheren Auflage kaum einen unverändert gebliebenen Abschnitt. Die theoretischen Kapitel (Periodisches System, Chemische Bindung, Atombau usw.) sind nicht mehr am Ende des Buches vereinigt, sondern — vielfach in neuer Form — an passenden Stellen in den Text eingefügt. Der Abschnitt über Radioaktivität, Umwandlung der Elemente usf. mußte naturgemäß ganz neu geschrieben werden. Auch einige andere kurze Abschnitte sind neu hinzugekommen, z. B. Abschnitte über basische Salze, über Polysäuren, über wasserähnliche Lösungsmittel. Die Krystallstrukturen der Stoffe finden viel eingehendere Berücksichtigung als früher. Trotz dieser vielen Änderungen ist es den Autoren gelungen, den Grundcharakter des K. A. Hofmannschen Werkes als Experimentalchemie zu erhalten, so daß es nach wie vor eine Fundgrube für experimentelles Tatsachenmaterial bildet. Man darf erwarten, daß das Werk seinem besonderen Gepräge entsprechend auch in Zukunft als Lehrbuch und als Nachschlagwerk viel benutzt werden wird.

A. Kurtenacker.

Das Verfahren zur Bestimmung funktioneller Gruppen mit Lithiumaluminiumhydrid, über welches T. Higuchi, C. J. Lintner und R. H. Schleif[1] in einer vorläufigen Mitteilung berichtet hatten, wird nun von C. J. Lintner, R. H. Schleif und T. Higuchi[2] ausführlich beschrieben. Das Verfahren hat sich inzwischen bei der Bestimmung einer großen Zahl verschiedener Alkohole bewährt. Die Resultate sind bis auf einige Zehntel Millimole des untersuchten Alkohols genau. Wasser verursacht wegen seines niedrigen Molekulargewichtes große Fehler. Wo man Wasser nicht ganz ausschließen kann; muß man es nach dem Karl-Fischer-Verfahren

[1] Science **111**, 63 (1950); vgl. diese Z. **132**, 189 (1951). Vgl. dazu auch diese Z. **132**, 188 (1951); **133**, 4, 376 (1951).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 534 (1950).

bestimmen und entsprechend in Rechnung stellen. Wegen des Einflusses der Luftfeuchtigkeit, der Kohlensäure der Luft und anderer Stoffe muß der Titer der Lithiumaluminiumhydridlösung in Tetrahydrofuran häufig gegen die Standardlösung von n-Propylalkohol in trockenem Benzol nachgestellt werden. In einer ergänzenden Mitteilung weist T. Higuchi[1] darauf hin, daß auch der Luftsauerstoff bei der Titration durch seine Einwirkung auf Lithium)-aluminiumhydrid störend wirkt. Der Einfluß kam in den früher ausgeführten Versuchen infolge Fehlerkompensation im Blindversuch nicht zum Ausdruck. Um die Fehler auszuschließen, werden jetzt alle Analysen unter Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt. Die Hydridlösung wird unter Stickstoff aufbewahrt. Versuche[2], die umständliche potentiometrische Endpunktanzeige durch eine chemische Indication zu ersetzen, sind noch nicht abgeschlossen. p-Aminoazobenzol scheint sich als Indicator zu eignen, da es im Endpunkt einen scharfen Farbumschlag zeigt. A. Kurtenacker.

Die Trennung und Analyse von mehrkernigen Verbindungen durch Gegenstromverteilung behandelt C. Golumbic[3]. Er bestimmte von 18 Substanzen die Verteilungskoeffizienten nach der Technik von L. C. Craig[4] im System Cyclohexan-80 Vol%igem Äthylalkohol. Dabei wurde gefunden, daß Teilsättigung von Ringen und Einführung von Alkyl-Seitenketten die Verteilungskoeffizienten der Stammverbindungen erhöhen. N- und O-Heterocyclen besitzen geringere Verteilungskoeffizienten, als die entsprechenden Carbocyclen. Diese Unterschiede ermöglichen die Trennung und Analyse der Verbindungen. Als Beispiele für die Anwendung der Methodik wird die Analyse von technischem Phenanthren, Acenaphthen und eines Gemisches von Carbazol-Homologen mitgeteilt. Im einzelnen wurde die Verteilung von Diphenyl, Diphenyloxyd, Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, Acenaphthen, Anthracen, Fluoren, 9-Methylfluoren, Phenanthren, 9-Methylphenanthren, 9,10-Dihydrophenanthren, Carbazol, 9-Äthyl-Carbazol, 9-Butylcarbazol, Phenanthridin, Pyren und 1-Äthylpyren zwischen Cyclohexan und 80%igem Äthylalkohol untersucht. Zur Durchführung der Analysen wurde die 54-Röhrenverteilungseinrichtung von C. C. Craig und O. Post[5] denutzt. H. Freytag.

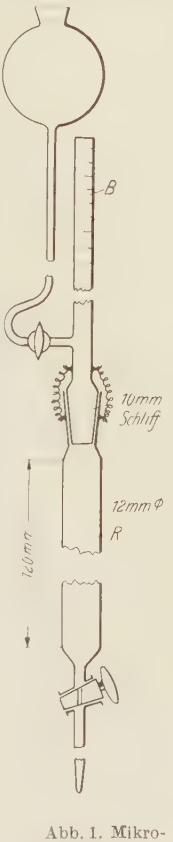


Abb. 1. Mikro-Reduktorbürette nach Flaschka.

Eine Mikro-Reduktorbürette beschreibt H. Flaschka.[6] Sie ist eine Weiterentwicklung der von dem Verfasser schon früher[7] für Makroanalysen angegebenen Vorrichtung. Der neue Apparat ist in Abb. 1 wiedergegeben. Er besteht aus der Mikrobürette *B*, an die mittels eines 10 mm-Schliffes der Reduktor *R* angesetzt ist, dessen Größenverhältnisse aus der Abbildung zu entnehmen sind. Das zur Füllung

[1] Analytic. Chemistry **22**, 955 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 534 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 579 (1950).
[4] J. of Biol. Chem. **155**, 519 (1944).
[5] Analyt. Chem. **21**, 500 (1949); vgl. diese Z. **131**, 126 (1950).
[6] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 269 (1951).
[7] H. Flaschka: Analytica Chimica Acta **4**, 242 (1950); vgl. diese Z. **132**, 289 (1951).

dienende Cadmiumamalgam wird hergestellt, indem man die nötige Menge Cadmiumgrieß mit Wasser überschichtet, mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure sowie einigen Millilitern gesättigter Quecksilber(II)-chloridlösung versetzt, 5 bis 10 min schüttelt und dann oftmalig mit Wasser dekantiert. A. KURTENACKER.

Praktische Füllvorrichtungen für Pipetten und Büretten, die mit einfachen Mitteln selbst hergestellt werden können, beschreibt L. HAHN[1]. Das Prinzip der

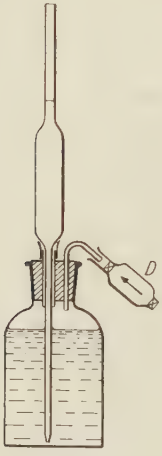


Abb. 1.

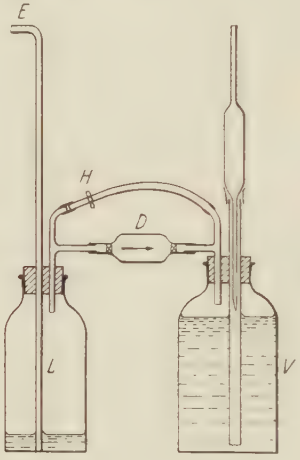


Abb. 2.

Abb. 1. Einfache Füllvorrichtung für genügend lange Pipetten. *D* Handgebläse.

Abb. 2. Füllvorrichtung für kurze Pipetten, mit Kohlendioxydschutz. *D* Handgebläse; *E* Luftzutrittsrohr; *H* Hahn; *L* Luftvorratsflasche; *V* Vorratsflasche für Titrierflüssigkeit.

Pipetten-Füllvorrichtungen besteht darin, daß ein Füllrohr verwendet wird, auf dessen oberem Ende ein Stück Gummischlauch sitzt, auf welches die Pipetten aufgedrückt werden. Abb. 1 gibt eine Anordnung wieder, bei welcher die Pipette bis auf den Boden des Vorratsgefäßes reicht. *D* stellt ein Handgummigebläse dar. Bei der Einrichtung nach Abb. 2, die für solche Fälle gedacht ist, bei welchen die Pipette nicht bis auf den Boden der Vorratsflasche geht, reicht das Füllrohr an deren Stelle hinreichend tief hinab. Außerdem ist hier eine Vorrichtung angebracht (linker Teil der Abbildung), welche den Zutritt von Kohlendioxyd zur Vorratsflasche *V* verhindert. Das Eintrittsrohr *E* zur Luftvorratsflasche *L* ist einerseits mit einem Natronkalkturm verbunden, andererseits taucht es in gesättigte Kalilauge, die sich in der Luftvorratsflasche befindet. Vor dem Abheben der Pipette ist Hahn *H* zu öffnen, damit die Luft von *V* nach *L* zurückströmen kann. Abb. 3 zeigt eine Füllvorrichtung, bei welcher sich die Flüssigkeit in einer tubulierten Flasche befindet. Der Verbindungsschlauch besteht aus Plastikmasse (Tygon), die gegen fast alle Titrierlösungen beständig ist. Das unten rechtwinklig gebogene Füllrohr ist in einen Korken eingesetzt, so daß es ohne Gefahr gegen die Bodenplatte des Stativs gedrückt werden kann.

Ebenfalls mit tubulierter Vorratsflasche und Plastikschlauch arbeitet die Vorrichtung zur Füllung von Büretten, bei der auch automatische Nullpunkteinstellung

[1] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 573 (1950).

vorgesehen ist (Abb. 4). Letzte wird dadurch erreicht, daß das Einfüllrohr *R*, dessen ausgezogene Spitze etwas abgebogen ist, mittels eines aufgeschnittenen Stückes dicken Gummischlauches, in dem es verschiebbar festgehalten wird, aufgesetzt ist. Will man mit dieser Vorrichtung Kohlendioxydschutz erreichen, dann wird das Einfüllrohr durch ein auf die Bürette aufgesetztes T-Rohr ersetzt, durch das senkrecht das Füllrohr geht, und an das seitlich ein Natronkalkrohr angeschlossen ist.

A. Eichler.

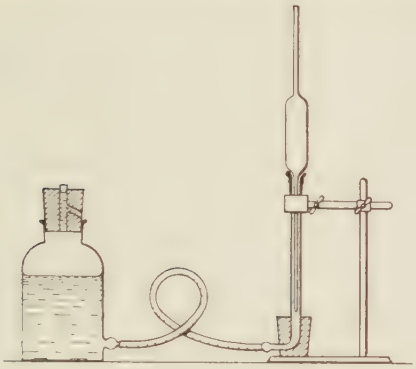


Abb. 3.

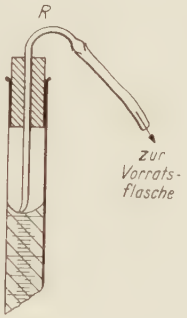
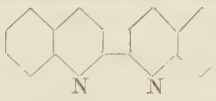


Abb. 4.

Abb. 3. Pipettenfüllvorrichtung mit tubulierter Vorratsflasche und Plastikschlauch.

Abb. 4. Bürettenfüllvorrichtung mit automatischer Nullpunkteinstellung.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Kupfer. J. Hoste[1] untersuchte eine Reihe von Dipyridyl- und Dichinolylabkömmlingen in bezug auf ihr Verhalten gegenüber Kupfersalzen. Unter den Verbindungen eignet sich 2,2′-Dichinolyl  , für das der Name „Cuproin" vorgeschlagen wird, zum empfindlichen Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers. Es ist dem Diäthyldithiocarbamat und dem Dithizon überlegen. Das von Breckenridge, Lewis und Quick[2] bereits für die colorimetrische Kupferbestimmung verwendete Reagens bildet mit einwertigen Kupfer einen purpurroten spezifischen und beständigen Komplex mit einer Verdünnungsgrenze von $1:5 \cdot 10^6$, der sich gut mit einem in Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, z. B. Isoamylalkohol, ausziehen läßt. An über 50 Fremd-Ionen wurde keine ähnliche Farbreaktion festgestellt; die einzig mit Titan(III) auftretende blaßgrüne Färbung kann nicht mit der purpurroten Kupferfarbe verwechselt werden. Viel Eisen wird mit Weinsäure komplex gebunden; der p_H-Wert der Lösung wird auf über 3 eingestellt; ein zu hoher p_H-Wert muß vermieden werden, um die Bildung von basischem Kupfersalz zu verhindern.

Colorimetrische Bestimmung: 5 ml der zu bestimmenden Lösung von $p_H > 3$ werden mit einigen Krystallen von Hydroxylaminhydrochlorid und 5 ml Amylalkohol, der 0,02% Cuproin enthält, versetzt. Man schüttelt 30 sec lang gut und zentrifugiert

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 23 (1950).

[2] Can. J. Research B **17**, 258 (1939).

1 min lang. Die obere klare Schicht wird im Colorimeter bei 540 mμ gegen ein Blindmuster gemessen und mit einer Eichkurve aus 1—10 γ 1 Kupfer verglichen. Das Beersche Gesetz gilt. Die Resultate für etwa 1 μg Cu/ml sind auf 1% genau.
H. Zellner.

Kupfer(II)- und Eisen(III)-Ionen können nach Mitteilung von G. A. Bottomley[1] in 10^{-5}—10^{-7} mol. wäßrigen Lösungen durch ihre katalytische Wirkung auf die Reaktion zwischen Kaliumbiphthalat und Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden. Es entwickelt sich CO_2 und es entsteht eine dunkelbraun gefärbte kolloide Lösung; an dem Auftreten der Farbe können Spuren Cu^{2+} oder Fe^{3} erkannt werden. Kein anderes Metall verhält sich ähnlich. Der braune Körper ist ein Oxydationsprodukt der Phthalsäure mit H_2O_2, das nur in Gegenwart des Katalysators entsteht. Die Intensität der CO_2-Abspaltung und der kolloidalen Braunfärbung nimmt mit steigender Metallkonzentration zu.

Man erhitzt 100 ml der Analysenlösung mit 10 ml 0,2 mol Kaliumbiphthalatlösung und 10 ml 20 Vol%igem H_2O_2 auf 97—99° C. 10^{-5} mol Lösungen geben deutliche Färbung in 2 min, 10^{-6} mol in 10 min, 10^{-7} mol in 1 Std. F^- und PO_4^{3-}-Ionen verhindern die Entwicklung der Farbe durch Eisen(III)-salz, während die Kupferreaktion nicht beeinträchtigt wird. Reagenzien und Wasser müssen von größter Reinheit sein. Ein Blindversuch ist deshalb ratsam. — Salze von manchen anderen Benzolcarbonsäuren und verschiedene Benzolderivate geben ähnliche Reaktionen.

Nach Versuchen von G. Norwitz[2] kann *Kupfer aus Silberchlorid-Filtraten* nach Zusatz eines Überschusses von H_2O_2 direkt *elektrolytisch bestimmt* werden. Das Abrauchen des Chlorwasserstoffs mit H_2SO_4 ist daher nicht erforderlich.

Ag wurde aus salpetersaurer Lösung nach dem A. S. T. M.-Verfahren[3] als AgCl gefällt. Dem 150—175 ml fassenden Filtrat wurden 4 ml 70%ige Salpetersäure und 30 ml 3%iges H_2O_2 zugesetzt und aus dieser Lösung wurde Cu bei 2 Amp. 1 Std lang unter Rühren elektrolysiert.
H. Mesech.

Eine neue elektrolytische Schnellbestimmung von Kupfer in zinnhaltigen Legierungen beschreibt G. Norwitz[4]. Das Verfahren stellt eine Verbesserung der früher von demselben Autor[5] empfohlenen Methode dar, bei welcher die Probe in der Hitze in Salz-Salpetersäure gelöst und die Lösung dann abgeraucht wurde. Jetzt wird in einem besonderen Säure-Gemisch in der Kälte in wenigen Minuten gelöst, worauf sich sofort die 15 min dauernde Elektrolyse anschließt. Das Verfahren gibt gute Werte für Legierungen mit 3—4% Cu, die außerdem 86—89% Sn und kleinere Gehalte an Pb, Sb, Bi, Fe, As, Ag, Ni enthalten.

Man übergießt 1 g Probe im 300 ml fassenden Elektrolysiergefäß ohne zu erwärmen mit ungefähr 10 ml 48%iger Flußsäure, 10 ml Wasser und 10 ml 70%iger Salpetersäure, versetzt nach dem rasch erfolgten Lösen mit 5 ml 85%iger Phosphorsäure und 25 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd, mischt durch, verdünnt auf 200 ml und elektrolysiert 15 min lang bei 2 Amp. an Platinnetzelektroden unter Rühren.

Ein elektrolytisches Trennungsverfahren von Kupfer und Antimon von Zinn beschreibt G. Norwitz[6]. Das Verfahren beruht auf der Abscheidung des Kupfers

[1] Analyst (Lond.) **75**, 501 (1950).

[2] Analyst **75**, 551 (1950).

[3] „A. S. T. M. Methods of Chemical Analysis of Metals", American Society for the Testing of Materials, Philadelphia, Pa, 1946, p. 253.

[4] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 539 (1950).

[5] G. Norwitz, Analytic. Chemistry **21**, 523 (1949); vgl. diese Z. **131**, 436 (1950).

[6] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 536 (1950).

aus stark schwefelsaurer Lösung. In der kupferfreien Lösung kann Zinn bestimmt werden, ohne daß man wie sonst gezwungen ist, zuerst Salpetersäure abzurauchen. Auf 0,10 g Cu sollen nicht mehr als 0,25—0,30 g Sn vorhanden sein. Mit Kupfer zusammen wird auch Antimon elektrolytisch niedergeschlagen; zu seiner Bestimmung elektrolysiert man den aufgelösten Niederschlag in gesondertem Verfahren mit Phosphorsäurezusatz, wodurch man Kupfer allein erhält und sich Antimon aus der Differenz ergibt.

Man löst etwa 1 g Messing oder Bronze in 20 ml heißer 70%iger Salpetersäure, gibt 2,5 ml 97%ige Schwefelsäure zu und erhitzt in einem bis auf einen Spalt bedeckten Becherglase schnell, bis einige Minuten lang reichliche Nebel entweichen. Zur abgekühlten Lösung setzt man vorsichtig 150—175 ml Wasser zu; hierauf läßt man zur Abscheidung von Bleisulfat einige Stunden stehen, filtriert dann und wäscht mit 1%iger Schwefelsäure nach. Die etwa 190 ml betragende Lösung elektrolysiert man bei 2 Amp. 1 Std lang an Platinnetzelektroden unter Rühren und bestimmt Kupfer wie üblich. Zur kupferfreien Lösung setzt man 60 ml 36%ige Salzsäure und bestimmt Zinn volumetrisch nach Reduktion mit Aluminium. Zur Bestimmung des zusammen mit Kupfer niedergeschlagenen Antimons löst man von der Elektrode mit 20 ml Salpetersäure (1:1) ab, wäscht und setzt 10 ml 85%ige Phosphorsäure zu. Nach Wegkochen der Stickoxyde und Zusatz von 1 Tropfen 0,1 n Salzsäure erhält man in der zweiten Elektrolyse Kupfer allein und durch Differenz Antimon. H. Zellner.

Für die amperometrische Titration von Kupfer eignet sich nach J. T. Stock[1] die Umsetzung mit Chinolin-8-carbonsäure, die schon Majumdar[2] zur gewichtsanalytischen Kupferbestimmung und J. R. Gilbreath und H. M. Haendler[3] zur Trennung des Kupfers von Pb, Ni, Hg, Co und kleinen Mengen Cd und Zu benutzt hatten. Bei einer angelegten Spannung von — 0,4 V, bei der Chinolin-8-carbonsäure nicht reduziert wird, sinkt die Stromstärke während der Titration auf einen kleinen Wert, der bei Überschuß an Reagens im wesentlichen unverändert bleibt. Die Titrationskurve besitzt also im Äquivalenzpunkt einen Knick, der eine genaue Ablesung gestattet. Bei p_H 5 und Raumtemperatur stellen sich die Gleichgewichte rasch ein. Man kann mit der Reagenslösung titrieren oder die Kupferlösung in die Reagenslösung einfließen lassen. Bei einer angelegten Spannung von — 1,35 V erhält man eine V-förmige Titrationskurve. Bei dieser Spannung kann Kupfer in Gegenwart von Zn oder Cd bestimmt werden; Co, Mn, Pb, Fe(II) und Ni scheinen nicht zu stören. A. Kurtenacker.

Die absorptiometrische Kupferbestimmung mit Hilfe von Natrium-diäthyldithio-carbamat $(C_2H_5)_2 . N . CS . SNa + 3\,H_2O$ (abgekürzt DDC) führen P. Karsten, S. C. Rademaker und J. J. Walraven[4] aus, indem sie 1 ml Kupferlösung (bis 50 μg Cu im ml enthaltend) mit 1,3 g kupferfreiem Ammoniumcitrat[5] puffern, mit 6,5 n-Ammoniak auf einen p_H-Wert von etwa 9,5 bringen (hierzu sind ungefähr 0,5 ml NH_4OH erforderlich), überschüssiges DDC (0,44 mg in 2,5 ml H_2O gelöst) zufügen, mit Wasser auf 7,5 ml auffüllen, die Lösung im Schüttelapparat mit 10 ml Chloroform 20 min lang ausschütteln und die Extinktion der Chloroformlösung bestimmen. Die Auswertung erfolgt auf Grund einer Eichkurve, die praktisch unabhängig vom Überschuß an DDC ist.

[1] J. Chem. Soc. (Lond.) **1949**, 2470.

[2] J. Indian Chem. Soc. **18**, 419 (1941).

[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 866 (1942).

[4] Analytica Chimica Acta **2**, 705 (1948).

[5] Ist das Ammoniumcitrat kupferhaltig, so wird es durch Versetzen mit DDC-Lösung und Ausschütteln mit Chloroform von Kupfer befreit.

In Gegenwart von *Eisen(III)* ermittelt man in einer Versuchsreihe die Extinktionen, die durch steigende Mengen DDC (bei 0 beginnend) in aliquoten Teilen der Probelösung hervorgerufen werden und trägt die Extinktion in Abhängigkeit vom Reagenszusatz auf. Man erhält eine scharf geknickte Kurve, die aus zwei geraden Ästen besteht. Der von 0 aus ansteigende Ast entspricht der Extinktion des an Cu(II) gebundenen DDC (1 Mol Cu bindet stöchiometrisch genau 2 Mol DDC und deckt sich mit der Eichkurve. Der zweite Kurvenast ist, dem geringen Beitrag des Eisens zur Extinktion entsprechend, bei wenig Eisen parallel, bei viel Eisen wenig geneigt zur Abszissenachse. Die Extinktion des Schnittpunktes beider Kurvenäste entspricht der Extinktion der gesuchten Kupfermenge. Es ist zweckmäßig, die Versuchsreihe immer mit etwa 25 μg Kupfer anzusetzen. Die Resultate sind auch in Gegenwart eines großen Eisenüberschusses (200 mg Fe) genau. R. Lang.

Bei der *Bestimmung von Mikromengen an Kupfer als Diäthyldithiocarbamat besonders in Berylliumverbindungen* extrahieren T. C. J. Ovenston und C. A. Parker[1] die Verbindung aus 2 n ammoniakalischer, ammoniumcitrathaltiger Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff und photometrieren bei 436 mμ. Die Tetrachlorkohlenstofflösung (auch Chloroform ist gut geeignet) ist lichtempfindlich. Durch Zinn, Blei oder Cadmium verursachte Trübungen der Lösung können durch Filtrieren beseitigt werden. Bis zu 1 mg Eisen(II) oder 3 mg Eisen(III) stören nicht. Nickel wird durch Zusatz von Dimethylglyoxim vor dem Ammoniakalischmachen und Abzentrifugieren des Niederschlags entfernt. Kobalt bleibt dann als in Tetrachlorkohlenstoff nicht lösliche Verbindung in der wäßrigen Phase[2]. Die durch Wismut verursachte Störung läßt sich nach D. L. Drabbin[3] dadurch eliminieren, daß man eine Messung mit und eine ohne Kaliumcyanidzusatz ausführt, wobei die aus cyanidhaltiger Lösung gewonnene Extraktion nur noch die durch Wismut verursachte Färbung zeigt. Die durch Mangan hervorgerufene Störung läßt sich durch Reduktion der ammoniakalischen Lösung mit Hydroxylaminhydrochlorid vermeiden. In der 1 cm-Bürette sind nach der beschriebenen Methode noch 0,02 μg Kupfer bestimmbar.

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Kupfer in Berylliumoxyd.

Man verdünnt die Lösung von 1 g Berylliumoxyd auf 20 ml, bringt ihre Acidität auf den p_H-Wert 6,5, versetzt mit 10 ml Ammoniumcitratlösung (69 g Citronensäuremonohydrat in 120 ml Wasser gelöst und durch Zugabe von 20 ml 14 n Ammoniak neutralisiert) und, nach Mischen, unter Kühlen langsam mit 20 ml 14 n Ammoniak. Die Lösung bringt man in einen 100 ml Scheidetrichter und spült dreimal mit je 2 ml Wasser nach. Die folgenden Operationen werden möglichst unter Ausschluß von Lichtzutritt vorgenommen, wie auch sämtliche Reagenzien sorgfältig gereinigt und geprüft werden müssen. Nach Zusatz von 1 ml frisch bereiteter 1%iger wäßriger Natriumdiäthyldithiocarbamatlösung gibt man 2 ml analysenreinen Tetrachlorkohlenstoff zu, schüttelt kräftig, läßt absitzen und dann die Tetrachlorkohlenstoffphase durch einen mit Glaswolle versehenen Mikrotrichter in einen 10 ml Meßkolben abfließen. Die Glaswolle ist vorher mit dem Lösungsmittel zu waschen. Dann läßt man 0,5 ml Tetrachlorkohlenstoff ohne Schütteln durch den Scheidetrichter und das Glaswollefilter fließen. Nach dreimaligem Wiederholen der Extraktion mit je 2 ml Tetrachlorkohlenstoff und Nachspülen mit 0,5 ml bringt man den Inhalt des Meßkolbens bei 20° mit Tetrachlorkohlenstoff auf Volumen, mißt die Extinktion innerhalb 1 Std im photoelektrischen

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 135 (1950).

[2] Butler, L. J., und H. O. Allen, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **20**, 178 (1937).

[3] J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **22**, 320 (1939).

Beckman-Spektrophotometer gegen analysenreinen Tetrachlorkohlenstoff und entnimmt den Kupfergehalt einer Eichkurve. A. Eichler.

Nach V. Šedivec[1] und V. Vašák[1] kann man *bei der colorimetrischen Bestimmung von Kupfer mit Diäthyldithiocarbamat* viele störende Metalle durch Zugabe von Komplexon III (Äthylendiamintetraessigsäure[2]) maskieren und damit unschädlich machen. Dies trifft z. B. für Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen zu. Nur Quecksilber, Blei, Cadmium, Silber und größere Mengen von Wismut werden zusammen mit Kupfer gefällt und lassen sich mit diesem durch organische Mittel ausschütteln. Die organischen Lösungen der Komplexe der ersten drei Metalle sind farblos und stören daher nicht, nur die Lösungen der Diäthyldithiocarbamatkomplexe von Silber und Wismut haben gelbliche Farbe. Die Methode ist geeignet zur Bestimmung von Kupferspuren in Reagenzien, Erzen und Legierungen.

Man versetzt 50—100 ml der zu untersuchenden Metallsalzlösung mit einem Überschuß (5—25 ml) 2,5%igen Komplexonlösung, macht ammoniakalisch und gibt die 1%ige Lösung von Diäthyldithiocarbamat zu. Die wolkige Ausscheidung von Kupferverbindung schüttelt man im Scheidetrichter mit 15 ml Äthylacetat aus, trennt die untere Schicht ab und behandelt sie in einem zweiten Scheidetrichter mit weiteren 10 ml Äthylacetat; den gewöhnlich schon farblosen zweiten Extrakt benutzt man zum Waschen des ersten Scheidetrichters. Die vereinigten trüben Auszüge klärt man mit 2—5 ml Alkohol und füllt im Meßkolben auf 25 ml auf. Man filtriert, wenn nötig, durch ein trockenes Filter und mißt im Lange-Colorimeter unter Verwendung eines Grünfilters. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Man vergleicht gegen eine Eichkurve mit bekannten Kupferkonzentrationen. In Gegenwart von Ni, Co, Mn und Fe können 0,004 bis 0,008% Cu auf 0,0001 bis 0,0002% genau bestimmt werden.

Zur *Cu-Bestimmung in Stahl* löst man 1 g Probe in Salpetersäure, filtriert von ausgeschiedener Kieselsäure ab, verdünnt das Filtrat im Meßkolben je nach Kupfergehalt auf 250—1000 ml, versetzt 50 ml der verdünnten Lösung mit 0,5 bis 1,5 g Komplexon, macht mit Ammoniak alkalisch und verfährt weiter wie angegeben. Ähnlich können kleine Kupfergehalte *in Erzen* oder *Leichtmetall-Legierungen* bestimmt werden. Genauigkeit 0,01% bei einer Gesamtmenge von 0,7—2,1% Cu.

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Kupfermengen mit Pyridin und Salicylsäure macht V. A. Gordieyeff[3] nähere Angaben. Der mit diesen Reagenzien erzeugte Komplexniederschlag[4] läßt sich in organische Lösungsmittel mit intensiv blauer Lösungsfarbe ausziehen und im Spektrophotometer, zweckmäßig bei 590–620 $m\mu$, in welchem Bereich das Beersche Gesetz am besten erfüllt ist, messen. Das normale Arbeitsgebiet liegt bei 0,1—0,6 mg Kupfer je 1 ml Extrakt, doch lassen sich noch bis zu 2 μg Kupfer erfassen. Das Verfahren bewährte sich bei der Cu-Bestimmung in *biologischem Material*, in *Lebensmitteln*, in *Erzen*, *Schlacken*, *Eisen-* und *Nichteisenlegierungen*.

Zur Bestimmung löst man die 0,1—5,0 mg Kupfer enthaltende Probe in der passenden Säure, z. B. in etwa 3—5 ml eines Gemisches gleicher Teile konzentrierter Salpetersäure und Perchlorsäure oder Schwefelsäure. Nach Verdünnen mit einigen Millilitern Wasser filtriert man von einem etwaigen Rückstand ab, der

[1] Coll. československ. chem. commun. **15**, 260 (1950).

[2] Vgl. u. a. diese Z. **131**, 283(1950); **132**, 38 (1951); **133**, 444 (1951); **134**, 211, 214 (1951).

[3] Analytic. chemistry **22**, 1166 (1950).

[4] H. Ley und O. Erler, Z. anorgan. Chem. **56**, 420 (1908); vgl. auch C. A. Goethals, diese Z. **104**, 170 (1936).

einige Male mit 1—2 ml heißer 2%iger Salpetersäure auszuwaschen ist. Man begrenzt die Flüssigkeitsmenge auf 40—50 ml, dampft überschüssige Säure ab und bringt mit 8 n Ammoniaklösung auf p_H 4,5—7,0. Zur Lösung im 60 ml fassenden Scheidetrichter gibt man 3—5 ml Chloroform und dann 1 ml Reagens, das aus einer Auflösung von 22—25 g Salicylsäure in 32—35 ml kupferfreiem Pyridin besteht und mit Wasser auf 100 ml verdünnt wird. 1 ml Reagens genügt zur Fällung von 20 mg Kupfer-Ionen; das Reagens ist, vor hellem Licht und Hitze geschützt, mehrere Monate lang haltbar. Die Chloroformausschüttelung wiederholt man mit 2—3 ml Chloroform, bis die Chloroformphase keine Blaufärbung mehr zeigt. Man bringt im Meßkolben auf 10 oder 25 ml und mißt im Spektrophotometer bei 590—620 mμ. Die Eichkurve stellt man aus Chloroformextrakten bekannter Kupferlösungen her.

Tetrabromphenolphthalein gibt mit Kupfer(II)-Ion eine ockergelbe Färbung, wie schon von E. A. Kocsis und R. Horvai[1] gefunden wurde. R. Horvai[2] konnte in neuen Versuchen die Eignung zu colorimetrischen Bestimmungen für Mengen von 1—100 mg nachweisen. Die mindestens 72 Std beständige Farbe ist unabhängig vom Überschuß an Reagens. Das Beersche Gesetz gilt. Man pipettiert 1 ml der zu untersuchenden Lösung in ein 5 ml-Meßkölbchen ein, fügt 1 ml einer 0,2%igen wäßrigen, frisch bereiteten Lösung von Tetrabromphenolphthaleinnatrium zu, läßt die zur Marke aufgefüllte Mischung einige Minuten zur Entwicklung des Farbmaximums stehen und mißt im Pulfrich-Photometer mit Farbfilter von der maximalen Lichtdurchlässigkeit bei 430 mμ gegen ein Blindmuster und vergleicht mit der Eichkurve. Eisen und Aluminium stören. H. Zellner.

Silber. Die *elektrolytische Bestimmung* unter gleichzeitiger Trennung von Kupfer führt G. Norwitz[3] aus einer Mischung von Salpetersäure und salpetriger Säure aus. Das Silber wird dabei auf der gewöhnlichen Platinnetzelektrode als dichter, glänzender Überzug niedergeschlagen. Kupfer bleibt in Lösung und kann nach Verjagen der salpetrigen Säure, sofern kein Wismut zugegen ist, ebenfalls direkt elektrolytisch abgeschieden werden. Wismut, Blei, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Chrom, Mangan und Aluminium stören die Silberbestimmung nicht, wohl aber Quecksilber, Arsen, Selen und Tellur. Zinn und Antimon stören durch Bildung unlöslicher Niederschläge im Elektrolyten.

Arbeitsvorschrift: Die 0,1—0,5 g Silber und bis zu 0,5 g Kupfer in 20 ml 1 : 1 verdünnter Salpetersäure enthaltende Lösung wird auf 190 ml verdünnt und mit 6 g Natriumnitrit versetzt. Man elektrolysiert diese Lösung mit Platinnetzkathode und -spiralanode unter Rühren 1 Std bei einer Stromdichte von 2 Amp. 100 cm^2, wäscht die Kathode mit Wasser und Alkohol, trocknet und wägt. Zur Kupferbestimmung dampft man den vom Silber befreiten Elektrolyten auf etwa 90 ml ein, wodurch die salpetrige Säure beseitigt wird, kühlt auf Raumtemperatur ab und verdünnt mit Wasser auf 190 ml. Nach Zusatz von 1 Tropfen 0,1 n Salzsäure[4] elektrolysiert man 1 Std unter Rühren mit einer Stromdichte von 2 Amp./100 cm^2. A. Eichler.

Für die Mikrobestimmung sehr kleiner Silbermengen (1—10 μg Ag) empfehlen K. Süpfle und R. Werner[5] das mikro-dokimastische Verfahren von F. Haber

[1] Mikrochemie **29**, 53 (1941).

[2] Analytica Chimica Acta **4**, 91 (1950).

[3] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **5**, 106 (1951).

[4] American Society for Testing Materials, A.S.T.M. Methods of Chemical Analysis, S. 185 (1946); vgl. diese Z. **131**, 410 (1950).

[5] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 866 (1951).

und J. Jänicke[1], dessen Vorzug gegenüber colorimetriechsn oder potentiometrischen Methoden vor allem darin besteht, daß das vorhandene Silber als solches isoliert wird und daher eindeutig nachgewiesen werden kann. Die Arbeitsweise besteht im wesentlichen darin, daß man die zu untersuchende Lösung mit Bleiacetatlösung versetzt und Ammonsulfidlösung zufügt. Das entstehende Koagulum von Bleisulfid, welches das gesamte Silber aufnimmt, wird durch Zentrifugieren in einem kleinen Ansiedetiegel gesammelt. Man erzeugt hier mit Bleiformiat einen Regulus, siedet mit Borsäure an, treibt dann auf der Porzellankupelle bis zum Blicken fein, schmelzt das zurückbleibende Korn in einer Borsäureperle zu einem Kügelchen zusammen, dessen Durchmesser schließlich mit dem Okularmikrometer festgestellt wird. Das Verfahren liefert für Silbermengen von 1—10 μg Werte, die bis zu 45% zu niedrig sein können. Trotzdem ist die Methode als die bisher geeignetste zur Bestimmung so kleiner Silbermengen anzusehen. Die Verfasser wandten das Verfahren für Untersuchungen der oligodynamischen Wirkung des Silbers an. A. Kurtenacker.

Zur potentiometrischen Bestimmung von Silber eignet sich nach M. B. Schtschigol[2] die Titration mit Jodid oder Rhodanid in ammoniakalischem Medium entsprechend der Gleichung[3]:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + J^- \rightarrow AgJ + 2\,NH_3.$$

Nach dieser Methode ist eine Silberbestimmung in Gegenwart von Chloriden, Nitriten, Jodaten, Bromaten, Oxalaten, Phosphaten und ebenfalls in Gegenwart von Eisen-, Kupfer- und Bleisalzen möglich. — Die Titration wird mit einer Silberelektrode durchgeführt, als Vergleichselektrode dient eine gesättigte Kalomelelektrode. — Zu 0,25—1 ml 0,05 n $AgNO_3$-Lösung gibt man 0,1 n Ammoniaklösung bis zur Auflösung des gebildeten Niederschlages, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und titriert mit 0,025 n KJ- oder NH_4CNS-Lösung. Zur Erhöhung der Stabilität der Kaliumjodidlösungen werden auf je 1 l Lösung 10 ml 0,1 n Sodalösung zugegeben. Bei der Titration in Gegenwart von Eisen-, Kupfer- und Bleisalzen wird die Lösung mit 5%iger K-Na-Tartratlösung und normaler Ammoniaklösung versetzt, um den störenden Einfluß der angeführten Salze auszuschalten. Die Silberelektrode ist zu Beginn der Titration gegen die Kalomelelektrode positiv geladen. Mit zunehmender KJ-Menge wird das Potential weniger positiv, um im Äquivalenzpunkt in einen negativen Wert umzuschlagen.

Die potentiometrische Methode besitzt Bedeutung für die Untersuchung von *medizinischen Silberpräparaten* (*Protargol und Kollargol*). Bei der Untersuchung von Protargol ergeben sich durch Titration in saurer Lösung besonders genaue Resultate. Man erhält auf der Titrationskurve zwei Sprünge, der erste kleinere zeigt den Endpunkt der Reaktion zwischen dem Proteinsilber und Kaliumjodid an, der zweite den Endpunkt der Reaktion von als Beimengung vorhandenem Silberchlorid. Zur Bestimmung löst man 0,5 g Substanz in 100 ml Wasser, säuert die Lösung mit 10 ml 4 n Schwefelsäure an und titriert mit 0,01 n Kaliumjodidlösung. Bei der Titration in ammoniakalischem Medium werden 0,01 bis 0,1 g Protargol in 100 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 5 ml 0,1 n Ammoniak mit 0,025 n Kaliumjodidlösung titriert. Hierbei entspricht der erste große Sprung von Δ E/Δ V dem Gehalt von Protargol, der zweite kleinere dem als Beimengung anwesenden Silberchlorid. Bei der Titration von sehr verdünnten

[1] Z. anorg. Chem. **147**, 156 (1925); vgl. diese Z. **78**, 468 (1929); vgl. auch diese Z. **73**, 427 (1928).

[2] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **15**, 1420 (1949) [Russisch].

[3] Vgl. dazu die früheren Arbeiten von M. B. Schtschigol, Zavodsk. Labor. **31**, 1027 (1949); **15**, 523 (1949); vgl. diese Z. **132**, 128, 138 (1951).

Protargollösungen wird nur ein Maximum erhalten, entsprechend dem Gesamtsilbergehalt. — Zur Bestimmung von Kollargol wird eine Lösung von 0,006 g Substanz mit 1 ml konzentrierter Salpetersäure 1–2 min erwärmt, nach dem Abkühlen mit n Ammoniak neutralisiert, auf 100 ml verdünnt und mit 0,025 n Kaliumjodidlösung titriert. A. Trofimow.

Die Bestimmungsmöglichkeit von Silber-Ion mit α-Nitroso-β-naphthol haben P. E. Wenger, D. Monnier und F. Jaccard[1] in Weiterführung früherer Arbeiten[2] mittels potentiometrischer Messungen eingehend untersucht. Als Elektroden dienten Silberdraht und gesättigte Kalomelelektrode, als Brücken mit gesättigter KNO_3-Lösung getränkte Filtrierpapierstreifen. Die Silbernitratlösung wurde mit 2,35 bis $2{,}89 \cdot 10^{-2}$ m Lösungen des Reagenses in 94%igem Alkohol (p_H 5,8) titriert. Die Versuche ergaben, daß man nur dann stöchiometrisch definierte braunrote Verbindungen von Silber und α-Nitroso-β-naphthol mit dem Verhältnis 1 : 1 erhält, wenn man im p_H-Bereich von 7,5—8,0 fällt. Bei niedrigeren p_H-Werten entstehen grüne Adsorptinsverbindungen, bei zu hohen p_H-Werten fällt Silberoxyd aus. Man arbeitet also in Borsäure-Boratpuffer von p_H 7,5—8,0 (86—75 ml 0,2 m Borsäure- und 14—25 ml 0,05 m Boraxlösung) und erreicht mit $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ m $AgNO_3$-Lösungen 0,5% Genauigkeit. Verdünntere als 10^{-3} m Silberlösungen ergeben keine brauchbaren Ergebnisse mehr. Für die gravimetrische Bestimmung, über welche P. E. Wenger, D. Monnier und Z. Besso[3] in einer früheren Arbeit berichteten, gelten die gleichen Bedingungen. Die Löslichkeit dieser Silber-α-nitroso-β-naphthol-Verbindung in Wasser beträgt nach Messungen der Verfasser $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.
A. Eichler.

Bei der colorimetrischen Bestimmung von Silber in kleinen Konzentrationen von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ mit Rhodanin (p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin[4]) machen J. A. Allen und D. G. Holloway[5] darauf aufmerksam, daß bei der Messung die beobachtete Farbtiefe nicht immer der wahren Konzentration entspricht. Aus dem Umstand, daß steigender Zusatz von Salpetersäure oder Ammoniumacetat zu Zusammenballung und allmählicher Ausfällung der roten Silberfarbstoffteilchen führt, schließen sie, daß von Anfang an keine wahre Lösung vorliegt, wodurch die Verwendung des Reagenses zu quantitativen Arbeiten in Frage gestellt erscheint.
H. Zellner.

Gold. Ein *spezifisches Tüpfelreagens* ist nach Untersuchungen von W. A. Hynes, L. K. Yanowski und J. E. Ransford[6] das Dispersionsmittel *Versene* (Na-Äthylendiamintetraacetat[7]). Die Reaktion wird auf Filtrierpapier ausgeführt, indem man einen Tropfen der auf Gold zu prüfenden Lösung aufbringt und dann einen solchen der handelsüblichen Lösung des Reagenses (p_H-Wert = 10,92). Die Reaktion beruht offenbar auf der Reduktion zum kolloidalen, elementaren Metall; andere Metalle stören bei dieser Ausführungsform nicht. Mit großen Tropfen von 0,05 ml erhält man noch bei 50 μg Au eine charakteristische blaurote bis violette Färbung (Grenzkonzentration daher 1 : 1000). A. Eichler.

---

[1] Helvet. chim. Acta **33**, 1154 (1950).
[2] Helvet. chim. Acta **33**, 550 (1950).
[3] Analytica Chimica Acta **3**, 660 (1949); vgl. diese Z. **131**, 441 (1950).
[4] J. C. Schoonover, Journ. Res. Nat. Bureau of Standards **15**, 377 (1935); vgl. diese Z. **109**, 122 (1937); **112**, 59 (1938).
[5] Nature **166**, 274 (1950).
[6] Mikrochemie (Wien) **35**, 160 (1950).
[7] Vgl. z. B. diese Z. **131**, 283 (1950); **134**, 205, 211, 214.

Zum Nachweis von Gold kann nach PH. W. WEST und J. K. CARLTON[1] die *Reaktion mit Pararosanilinhydrochlorid* (p-Fuchsin) dienen. Das Reagens wurde schon früher zum Palladiumnachweis angewendet[2], es reagiert außerdem mit Rh, Pt und Hg(I). Beim Goldnachweis wird Pd durch Pyrophosphat maskiert, die Störungen durch die anderen Metalle beseitigt man, indem man Gold aus der wäßrigen Chloridlösung mit Äthylacetat extrahiert.

Man bringt einen Tropfen bis 1 ml Probe in die Vertiefung einer Tüpfelplatte oder in einen Mikrobecher, fügt $^1/_{10}$ des Volumens an konzentrierter Salzsäure und 10–15 Tropfen Äthylacetat zu und mischt, indem man die Flüssigkeit wiederholt in eine Pipette einsaugt und wieder ausfließen läßt. Schließlich nimmt man die ganze Flüssigkeit mit der Pipette auf, läßt die Schichten sich trennen, entfernt die wäßrige Schicht, stülpt über die Pipettenspitze ein Filtrierpapier und bläst den Pipetteninhalt durch dieses Papier in eine zweite Vertiefung der Tüpfelplatte. Nach Verdunsten des Äthylacetats, das durch Darüberblasen beschleunigt wird, fügt man 1 Tropfen gesättigter $Na_4P_2O_7$-Lösung zu. Hierauf bringt man 1 Tropfen 0,05%iger wäßriger Lösung von Pararosanilinchlorhydrat auf ein Filtrierpapier Schleicher & Schüll Nr. 595 und setzt den zu prüfenden Tropfen in die Mitte (nicht umgekehrte Reihenfolge!). Anwesendes Gold gibt einen schwarzvioletten Niederschlag, bei größeren Au-Mengen ist die Farbe tiefbraun. Man kann noch 5 μg Au in der Verdünnung 1 : 100000 nachweisen. A. KURTENACKER.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung von Gold eignet sich nach L. S. MALOWAN[3] die Fällung mit Morpholinoxalat. Morpholin wurde von dem Verfasser bereits früher[4] zum empfindlichen Nachweis von Gold empfohlen. Der mit Morpholinoxalat entstehende Niederschlag von metallischem Gold ist leicht filtrierbar. Ein Reagensüberschuß schadet nicht; Cu, Ag und Pt werden auch durch den Überschuß nicht gefällt. Der maximale Fehler der Goldbestimmung beträgt bei 209 mg Au-Einwaage 0,3%. Salpetersäure stört.

Die nur schwach saure Goldlösung wird siedend mit einem kleinen Überschuß der Reagenslösung (9 g Oxalsäure + 17,5 g reines Morpholin in 50 ml Wasser) gefällt. Man erwärmt noch etwa ½ Std, bis die Flüssigkeit über dem in schwarzbraunen Flocken abgeschiedenen Gold völlig klar ist, filtriert, wäscht und verascht. H. MESECH.

Gravimetrische Mikrobestimmungsmethoden von Gold wurden von F. HECHT und G. LAMAC-BRUNNER[5] überprüft. Goldmengen von 2—5 mg wurden der Reduktion a) mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung und Ausfällen in saurer Lösung, b) mit schwefliger Säure in konzentrierter Salzsäure, c) mit Natriumhypophosphit in konzentrierter Salzsäure, d) mit Ferrosulfat unterworfen, außerdem wurde das aus saurer Lösung gefällte Sulfid im Wasserstoffstrom reduziert oder das Gold aus neutraler, mit 3 Tropfen Essigsäure angesäuerter Lösung mit 8-Oxychinolin ausgefällt. Sämtliche Niederschläge wurden bei 850° geglüht. Die erhaltenen Ergebnisse waren alle auf 1% genau; nur bei der ersten Methode scheint die Streuung größer zu sein. Die zu niedrige Werte ergebende Reduktion mit Oxalsäure wurde nicht weiter verfolgt. Für alle Verfahren werden genaue Arbeitsvorschriften angegeben. Goldchlorid läßt sich ferner aus 1%iger Salzsäure durch

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1055 (1950).

[2] PH. W. WEST und E. S. AMIS, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 400 (1946); Analytica Chimica Acta **2**, 133 (1948); vgl. diese Z. **132**, 65 (1951).

[3] Mikrochemie (Wien) **35**, 104 (1950).

[4] Diese Z. **118**, 100 (1939/40).

[5] Mikrochemie (Wien) **35**, 390 (1950).

Extraktion mit Äther innerhalb 40 min von einer Reihe von Metallchloriden, wie von Ni, Pt, Cu, Zn, Ag, Mn, Ca, Mg, die in dieser Zeit kaum gelöst werden, gut trennen. Die Trennung von Eisen- und Zinnchlorid gelingt nicht. H. Zellner.

Zur quantitativen Bestimmung von Gold in Goldoleosolen, die therapeutische Anwendung finden, adsorbieren L. Ebert und A. Dirscherl[1] die kolloiden Goldteilchen zunächst an Aluminiumoxyd nach Brockmann. Daraus wird das Gold mit Euchlorin ($KClO_3$ + konz. Salzsäure) herausgelöst und jodometrisch bestimmt. Arbeitsgang: Man bringt etwa 0,9 g (1 ml) des Sols unter Nachspülen mit insgesamt etwa 10 ml Benzol in einen Mikro-Kjeldahl-Kolben, versetzt mit etwa 0,5 g Aluminiumoxyd nach Brockmann und schüttelt. Nach etwa 30 min ist die Adsorption des Goldes beendet, wenn die überstehende Lösung die Farbe des reinen Öles angenommen hat. Das Aluminiumoxyd erscheint dann rot bis rotviolett gefärbt. Man filtriert durch einen Filtertiegel A_2, wäscht mit Äther, trocknet und glüht in einem elektrischen Ofen 15 min bei 700° C, um die etwa mit adsorbierte organische Substanz zu verbrennen. Nach dem Abkühlen bringt man eine Spatelspitze Kaliumchlorat, 2 ml 2 n und anschließend 0,5 ml konzentrierte Salzsäure in den auf die Absaugvorrichtung gesetzten Tiegel. Die rote Farbe des Aluminiumoxyds verschwindet augenblicklich.

Nach 10 min saugt man ab, wäscht mehrmals mit heißer 2 n Salzsäure nach, dampft auf dem Wasserbad bis auf etwa 2 ml ein, fügt zur Entfernung noch vorhandenen Chlors 2mal eine Mischung von 1 ml 2 n und 1 ml konzentrierter Salzsäure zu und engt bis auf etwa 1 ml Volumen ein. Mit Kaliumjodidstärkepapier werden die Dämpfe auf Chlor geprüft. Man darf nicht zur Trockne eindampfen, da sich sonst Gold ausscheidet. Man läßt erkalten und spült die Lösung in ein Spitzröhrchen nach Gorbach. Es wird eine Spatelspitze festes Kaliumjodid zugegeben und unter Verwendung von 2 Tropfen Stärkelösung als Indicator mit 0,02 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Thiosulfatlösung wird gegen Gold eingestellt. Zur Titration wird eine Mikrobürette nach Gorbach verwendet. Sie hat ein Fassungsvermögen von 200 μl und erlaubt die Schätzung von 0,1 μl. Die Farbe ändert sich während der Titration von Blau über bräunlich nach farblos. Der Endpunkt ist am besten in Durchsicht von oben gegen einen weißen Untergrund zu erkennen. Die Ablesbreite des Endpunktes beträgt $\pm$ 0,5 μl, was $\pm$ 1 μg Gold entspricht. Testlösungen werden hergestellt, indem man 600 mg Goldchlorid (= etwa 300 mg Au) in 100 ml Äther löst, 2 ml der Lösung in 18 g Lebertran gibt, auf 40° erwärmt und den Äther durch Evakuieren entfernt. Auf einem 120° C heißen Glykolbad wird die Reduktion nach einigen Minuten beendet. Von dem Öl muß der Blindwert bestimmt und bei der Auswertung der Analysen abgezogen werden.

K. H. Lichtenberger.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Gold, Platin und Palladium im Kupellationskorn neben Silber und den übrigen Platinmetallen bringt R. S. Young[2] eine Methode in Vorschlag, die weitgehend von einer Dithizonlösung als Extraktions- und Titrationsmittel Gebrauch macht. Bei Einwaagen von je 0,010—0,025 mg der genannten drei Metalle beträgt der Fehler 0,001—0,002 mg.

Palladium: Durch Abrauchen mit 5 ml Schwefelsäure (1 : 1) löst man aus dem gewogenen Kupellationskorn Ag und Pd heraus. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, die Lösung durch Dekantation abgetrennt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. (Wenn die unlöslichen Metalle zu fein verteilt sind, filtriert man durch ein Papierbreifilter, wäscht, trocknet und glüht.) Die Silber- und Palladiumlösung (50 ml) versetzt man in einem Scheidetrichter mit 2 ml 1%iger

[1] Mikrochemie (Wien) **35**, 346 (1950).

[2] Analyst (Lond.) **76**, 49 (1950).

wäßriger Natriumdimethylglyoxim-Lösung und läßt unter gelegentlichem Schütteln 10 min stehen. Das gebildete Palladiumdimethylglyoxim wird 2mal mit je 4—5 ml Chloroform extrahiert, das Lösungsmittel verjagt, worauf man nach Zusatz von 3—4 ml Salzsäure und 2—3 ml Salpetersäure abermals zur Trockene verdampft. Man löst unter leichtem Erwärmen in 5 ml Salzsäure, wäscht mit soviel Wasser in einen Scheidetrichter, daß die HCl-Konzentration der Lösung 25% beträgt, und gibt 0,2 ml $SnCl_2$-Lösung (80 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 180 ml Salzsäure und 300 ml Wasser) hinzu. Man titriert jetzt das Palladium, indem man es nacheinander mit je 0,2 ml der unten beschriebenen Dithizonlösung kräftig ausschüttelt und die Tetra-Schicht jeweils abläßt. Der Farbübergang von schwach Olivgrün zum glänzenden Smaragdgrün kennzeichnet den Endpunkt der Titration. — Tritt in der Nähe des Endpunktes ein Farbwechsel nach Gelb ein (Oxydationsprodukt des Dithizons), sind noch 1–2 Tropfen $SnCl_2$-Lösung hinzuzusetzen. Wenn man das Metallkorn in verdünntem Königswasser (0,2 ml HCl und 0,1 ml HNO_3 in 10 ml Wasser) löst, läßt sich die Palladiumbestimmung auch neben Au und Pt durchführen. Man versetzt mit 2 ml Dimethylglyoximlösung und verfährt wie oben beschrieben. Die obere Extraktionsschicht dient zur Analyse von Au und Pt. — *Gold*: Der in Schwefelsäure (1 : 1) unlösliche Rückstand wird in Königswasser gelöst und die Lösung zur Trockene verdampft. Die Chloride nimmt man in möglichst wenig HCl auf. Man verdünnt diese (oder die im oberen Abschnitt erwähnte) Lösung auf 10—15 ml und titriert nach Zugabe von 0,2 ml HCl und 0,1 ml 10%iger NaBr-Lösung mit der Dithizonlösung, bis die gelbe Farbe des Golddithizonats durch die grüne Dithizonfarbe ersetzt wird. Der NaBr-Zusatz soll die Bildung des gelben Silberdithizonats verhindern. — *Platin*: Hiernach zieht man einen Dithizonüberschuß ab, macht die Lösung 25%ig an HCl, setzt 0,2—0,3 ml $SnCl_2$-Lösung hinzu, schüttelt und läßt mehrere Minuten stehen. Dann titriert man wie angegeben mit Dithizonlösung, bis die Tetrachlorkohlenstoffschicht kein hellgelbes Platin(II)-dithizonat mehr aufnimmt. — *Dithizonlösung*: Die Maßlösung wird aus einer Vorratslösung, die 45 mg Dithizon in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff enthält und mit H_2SO_3 überschichtet ist, durch 10fache Verdünnung bereitet. Man stellt die Maßlösung gegen Lösungen von Au, Pt und Pd bekannten Gehaltes (etwa 0,01—0,02 mg Metall/ml), deren HCl-Konzentration etwa 1% beträgt, nach den oben beschriebenen Verfahren ein. 1 ml Maßlösung wird dann angenähert 0,01 mg Au oder Pt und 0,05 mg Pd entsprechen. — Die für das Arbeiten mit Dithizon üblichen Reinheitsvorschriften und -prüfungen sind natürlich zu beachten. H. Mesech.

Um Beryllium quantitativ, auch in Gegenwart anderer Elemente, zu bestimmen, macht man nach R. Přibil und J. Kucharský[1] von dem Umstand Gebrauch, daß durch Komplexon III[2] eine Reihe von Elementen beim Alkalischmachen in Lösung gehalten werden, während Beryllium als Hydroxyd ausfällt. Auf diese Weise lassen sich Be-Trennungen von Cu, Pd, Cd, Bi, Fe, Al, Cr, Mn, Zn, Ni und Co durchführen. Das Verfahren eignet sich zur Be-Bestimmung in Be-Mineralien und -Legierungen.

Trennung von Beryllium und Aluminium. 80—120 ml Lösung mit einem Gehalt von 50—80 mg BeO neben 10—120 mg Al_2O_3 versetzt man mit Ammoniak bis zur beginnenden Fällung, die man mit ein paar Tropfen Salzsäure zurücknimmt. Dann setzt man 0,5 g Ammoniumchlorid sowie genügend (für 27 mg Al 2 ml 0,5 molare) Komplexonlösung zu und fällt Beryllium in der Kälte mit etwa 15—20 ml 14%iger Ammoniaklösung unter Umrühren. Man läßt 2—3 Std oder über Nacht stehen, filtriert und wäscht mit 100—150 ml heißer 1%iger Ammoniumnitratlösung, die

[1] Coll. Československ. chem. commun. **15**, 132 (1950).

[2] Vgl. z. B. diese Z. **132**, 38 (1951); **133** 444 (1951); **134**, 205, 214 (1951).

mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert wurde; schließlich glüht man zu BeO. Zur Aluminiumbestimmung engt man das Filtrat auf 80 ml ein, zerstört den Komplex mit 15 ml konzentrierter Salzsäure und 0,2 –2,0 g Kaliumchlorat durch Erwärmen auf dem Wasserbad, bis der Geruch nach freiem Chlor verschwunden ist, und fällt mit Ammoniak; man glüht wie üblich zu Al_2O_3.

In ähnlicher Weise läßt sich Be von Fe, Cr, Pb, Bi, Cu, Cd, Ni, Co, Mn, Zn trennen. Bei größeren Mengen der Zusatzmetalle muß die Berylliumfällung nach Auflösung des Niederschlags auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure und weiterem Zusatz von 2 – 3 ml Komplexonlösung wiederholt werden. Die durch Luftoxydation leicht auftretende Bildung von Manganihydroxyd wird durch Komplexon verhindert. Die Anwesenheit von Phosphat stört; man fällt in diesem Falle das Phosphat mit Ammoniummolybdatlösung und bestimmt Be im Filtrat, wobei anwesendes Molybdat nicht stört.

Vanadin in kleinen Mengen stört nicht, gibt aber bei größeren Mengen zu hohe Be-Werte. Titan (Zr und Hf) stört bei der Be-Bestimmung und muß vorher entfernt werden.

Bei der *Analyse von Beryll und Aquamarin* wird SiO_2 zunächst wie üblich bestimmt. Dann dampft man einen Anteil des Filtrats auf kleines Volumen ein, neutralisiert annähernd mit Ammoniak, gibt 0,5 molare Komplexonlösung zu und fällt Beryllium in der Kälte mit 15 ml 14%igem Ammoniak. Den Niederschlag filtriert man, wäscht mit heißer Ammoniumnitratlösung, glüht und wägt. Im Filtrat bestimmt man nach Abdampfen und Zerstörung von Komplexen Eisen und Aluminium.

Bei der *Analyse von Berylliumlegierungen* bestimmt man in den Drehspänen usw., die in Salpetersäure gelöst werden, zuerst Kupfer elektrolytisch, setzt dann Ammoniak bis zur Trübung zu, die mit ein paar Tropfen Salzsäure beseitigt wird, fügt Komplexonlösung hinzu und verfährt weiter, wie oben angegeben.

H. Zellner.

Magnesium und Erdalkalimetalle. Das von J. F. Corwin, A. P. Dresel und G. E. Osuch[1] beschriebene *conductometrische Titrationsverfahren von Magnesium mit Calciumsaccharatlösung* beruht auf der schon bekannten Fällung von Magnesium als Trisaccharat mit Saccharat-Ion, wobei in diesem Falle durch Austausch der freien Magnesium-Ionen durch die etwas leichter beweglichen Calcium-Ionen bei Zusatz von Calciumsaccharat zu einer neutralen Magnesiumsalzlösung bis zum Endpunkt der Titration zunächst ein stetiger schwacher Abfall des Widerstands auftritt, worauf bei weiterem Zusatz von Fällungsmittel ein starkes Absinken des Widerstandes beobachtet wird. Die Bestimmung ist auch in Gegenwart von Calcium-Ionen ausführbar, sofern deren Menge die des Magnesiums nicht wesentlich überschreitet. Geringe Mengen anderer Erdalkalimetalle und solcher, wie sie in Kalkstein als Verunreinigung auftreten, stören nicht; hohe Konzentrationen an leitenden Ionen dürfen ebensowenig wie bei anderen Leitfähigkeitstitrationen vorliegen. Die Methode ist bei Anwendung von 100 mg Magnesium auf 0,4 –0,8 mg genau.

Ausführung: 25 ml Magnesiumchloridlösung mit etwa 17 g Magnesiumchloridhexahydrat in 2 l Wasser (gravimetrisch durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat eingestellt) werden in einem 300-ml-Elektrolysierbecher mit Wasser auf ungefähr 200 ml verdünnt. Zu der in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehaltenen Lösung gibt man aus einer Mikrobürette in Anteilen von etwa 0,5 ml Calciumsaccharatlösung, die durch Lösen von 54 g Calciumsaccharat in

[1] Analytic. Chemistry **22**, 653 (1950).

500 ml ausgekochtem Wasser erhalten wurde. Da die Magnesiumsaccharatverbindung in Wasser etwas löslich ist, wird zunächst 1 ml Titrierflüssigkeit zugesetzt, 10 min dauernd gerührt und erst dann die erste Widerstandsmessung abgelesen. Alle weiteren Ablesungen werden in Abständen von 10 min nach jeder Zugabe gemacht, bzw. wenn der Widerstand sich nicht mehr ändert. Wenn man auf 200 ml Lösung nicht mehr als 10 ml Titrierflüssigkeit benötigt, erübrigt sich eine Volumenkorrektur. Die Calciumsaccharatlösung muß vor Kohlendioxydzutritt geschützt aufbewahrt werden.

Zum Nachweis von Calcium kann nach H. Triché[1] die Tatsache dienen, daß mit Calciumcarbonat gleichzeitig gefälltes Silberchromat sich bei kurzer Behandlung nicht vollständig in Ammoniak löst. Der $CaCO_3$-Niederschlag erscheint rot gefärbt. Zur Durchführung bringt man auf eine Tüpfelplatte nacheinander 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung, 1 Tropfen Silbernitratlösung, 1 Tropfen Kaliumchromat-Kaliumcarbonatlösung und 1 Tropfen Ammoniak. Die Gegenwart von Calcium gibt sich durch das Auftreten roter Krystalle zu erkennen. Empfindlichkeit der Reaktion: $6{,}7 \cdot 10^{-3}$ g Ca-Ion/l. Sind große Mengen Barium und Strontium zugegen, so entfernt man diese zuvor durch Fällung mit Kaliumchromat in neutraler Lösung, scheidet im Filtrat davon das Calcium (nebst einem Rest Strontium) mit Ammoniumcarbonat ab, löst den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure und verfährt weiter wie angegeben. Magnesium stört nicht. Die Maskierung des Silberchromates wird durch die sogenannte Epitaxie der Silberchromat-Calciumcarbonatkrystalle erklärt, d. h. durch den Einschluß eines Silberchromatkrystalls zwischen zwei Calcitkrystalle. A. Eichler.

Zum Nachweis von Calcium neben Barium und Strontium eignet sich nach F. Burriel-Martí und S. Arribas Jimeno[2] Strontiumaluminat als Reagens. Mg- und NH_4-Ionen müssen entfernt werden. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt 300 μg/ml, nach Zusatz eines Tropfens einer 0,01%igen wäßrigen Lösung von Kongorot 120 μg/ml; Verdünnungsgrenze $1 : 8{,}3 \cdot 10^{-3}$.

Reagens: Zu einer 10%igen $Al(NO_3)_3$-Lösung gibt man langsam unter Umrühren 20%ige NaOH- oder KOH-Lösung, bis der gebildete Niederschlag sich gerade wieder löst. Eine Trübung bleibt unberücksichtigt. Nach Zusatz einiger Tropfen Alizaringelb (0,01%ige wäßrige Lösung) versetzt man bis zur Abschwächung der violetten Färbung mit einer 20%igen $Sr(NO_3)_2$-Lösung. Die Menge der Strontiumlösung soll $^1/_{10}$ des Gesamtvolumens nicht übersteigen. Man läßt die Lösung im geschlossenen Gefäß stehen, entfernt währenddessen ein wenig der obersten Flüssigkeitsschicht und prüft, ob mit der gesättigten Lösung eines Strontiumsalzes eine Fällung eintritt. In diesem Fall müßte die Sr-Konzentration der Reagenslösung erhöht werden. Man filtriert dann und bewahrt in gut verschlossenen Gefäßen auf. Entsteht nach einigen Stunden ein krystalliner Niederschlag oder eine Trübung, wird nochmals filtriert. — *Nachweis*: Das Filtrat von der $(NH_4)HS$-Gruppe wird mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, zur Trockene gedampft und von NH_4-Salzen durch Erhitzen befreit. Man löst den Rückstand in 4 ml 2 n Essigsäure, vertreibt CO_2 durch Erwärmen und filtriert. 1 ml des Filtrats neutralisiert man mit frisch bereiteter (carbonatfreier!) 2 n Natronlauge genau gegen Methylrot oder -orange und vermischt mit 1 ml Reagens. Zeigt sich innerhalb 1 min kein gelatinöser oder flockiger Niederschlag, sind Ca und Mg abwesend. Anderenfalls filtriert oder zentrifugiert man, wäscht den Niederschlag 2- oder 3 mal mit siedendem Wasser und löst in 1 ml 2 n Essigsäure. Mit einigen Tropfen konzentrierter $(NH_4)_2SO_4$-

[1] Analytica Chimica Acta 4, 12 (1950).

[2] An. Soc. Espaň. Fisic. Quim. 46, Ser. B, 257 (1950).

Lösung prüft man sicherheitshalber auf Ba und Sr. Einen Niederschlag trennt man gegebenenfalls durch Zentrifugieren ab. In der klaren Lösung identifiziert man unter schwachem Erwärmen mit $(NH_4)_2C_2O_4$ das Ca. Während ein negativer Befund Ca ausschließt und Mg nachweist, muß bei positivem Befund besonders auf Mg geprüft werden. Man versetzt die Probe mit dem Oxalatniederschlag mit etwas festem NH_4Cl, macht mit 2 n NH_3 alkalisch, gibt noch 0,5 ml $(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung hinzu, kocht auf und filtriert. Im Filtrat weist man Mg wie gewöhnlich als Phosphat nach.

Für die Bestimmung von Calcium gibt C. C. Washbrook[1] eine mit einfacher Technik durchführbare volumetrische Halbmikro-Methode an, die eine Verbesserung eines von A. Bolliger[2] beschriebenen Verfahrens darstellt. Ca wird als Pikrolonat gefällt. Der Überschuß des Fällungsmittels wird in einem 2-Phasensystem mit Cetylpyridiniumbromid zurücktitriert. Methylenblau dient als Indicator. Die Gegenwart von Ba, Sr, Pb, Cu, Th, Fe, Mn, Zn und einigen organischen Basen ist wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Pikrolonate unerwünscht. Die Konzentration der Alkalimetall-Ionen ist möglichst zu reduzieren. Bei 0,2—1 mg Ca beträgt die Fehlerbreite $\pm$ 0,02 mg.

Reagenzien: 0,05 mol Lithiumpikrolonat- und 0,001 (oder 0,005) mol Cetylpyridinium-Lösung, aus den reinsten unkrystallisierten Substanzen bereitet. Die Cetylpyridiniumbromid-Lösung wurde mit $K_2Cr_2O_7/Na_2S_2O_3$ eingestellt[3]. — Methylenblau-Indicator: 6 ml 0,5%ige alkoholische Methylenblau-Lösung (zinkfrei) + 120 ml 2 n H_2SO_4 + 50 g wasserfreies Na_2SO_4 mit Wasser auf 1 l verdünnt. — *Lösungsmittel*: 75 ml Trichloräthylen + 20 ml frisch dest. Nitrobenzol + 5 ml 0,01%ige Lösung eines öllöslichen roten Farbstoffes[4]. — *Calciumbestimmung*: 25 ml der höchstens 4 mg%igen Calciumlösung werden mit 2 ml 0,05 mol Lithiumpikrolonat-Lösung versetzt und bei verschlossenem Gefäß über Nacht bei 35° F im Kühlschrank gelassen. Die Lösung wird dann rasch durch ein Glasfilterröhrchen filtriert und eine bestimmte Menge des Filtrats der unten beschriebenen Titration unterworfen. Mit 25 ml dest. Wasser wird analog ein Blindwert ermittelt. Die Differenz ergibt den Calciumwert. — In eine chemisch reine (von Waschmitteln freie) Glasstöpselflasche gibt man die Pikronolatlösung, 20 ml Indicator-Lösung und 20 ml Lösungsmittel und schüttelt kräftig. Nach kurzer Zeit tritt Entmischung in eine tiefblaue Lösungsmittel- und eine fast farblose wäßrige Schicht ein; der aus Pikrolonsäure und Methylenblau sich bildende Farbkomplex ist im „Lösungsmittel" löslich. Die Titration wird ebenfalls unter Schütteln und Absetzenlassen durchgeführt. Das Methylenblau wird hierbei durch das Cetylpyridiniumbromid verdrängt und konzentriert sich wieder in der wäßrigen Lösung. Deshalb wird die Lösungsmittelphase in der Nähe des Endpunktes hellgrün. Am Endpunkt tritt in der Lösungsmittelschicht ein Farbwechsel von Hellgrün in Bernsteingelb ein. — Es ist ratsam, zunächst zur Orientierung in 1-ml-Stufen zu titrieren. In der Arbeit werden noch zwei weitere Titrationsverfahren für Pikrolonat angegeben, bei welchen Bromphenolblau als Indicator dient. Die Verfahren sind aber für die Ca-Bestimmung weniger gut geeignet. H. Mesech.

Die volumetrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit Versene (Dinatrium-äthylendiamintetraacetat-dihydrat), wie sie für die Wasseruntersuchung

[1] Analyst (Lond.) **75**, 621 (1950).

[2] Austral. J. Exp. Biol. **13**, 75 (1935).

[3] Vgl. S. R. Epton, Trans. Faraday Soc. **44**, 226 (1948).

[4] Der Farbstoff erleichtert die Erkennung der letzten Methylenblau-Spuren in der Lösungsmittel-Phase.

beschrieben wurde[1], versucht A. E. Willson[2] auf die Untersuchung von *pflanzlichem Material* (Citrusblätter) anzuwenden. Das Verfahren besteht darin, daß man mit Natronlauge gegen Methylrot genau neutralisiert und dann mit Versene-Lösung gegen Eriochromschwarz T als Indicator die Summe von Calcium und Magnesium, gegen Ammoniumpurpurat Calcium allein titriert. Magnesium ergibt sich aus der Differenz. Das getrocknete pflanzliche Material wurde mit Salpetersäure-Perchlorsäure aufgeschlossen, eine 0,2 g der Einwaage entsprechende Menge der erhaltenen Lösung mit doppelt destilliertem Wasser auf 50 ml verdünnt, gegen Methylrot neutralisiert und direkt titriert. Der Verfasser kommt zu dem Ergebnis, daß die Methode wohl zur Bestimmung des Calciums anwendbar ist, aber wegen der zu großen Abweichungen nicht für die des Magnesiums. A. Eichler.

Das Titrationsverfahren von Calcium und Magnesium mit Natrium-äthylendiamintetraacetat wurde von F. L. Hahn[3] neuerlich untersucht. Dabei ergab sich, daß man als Maßflüssigkeit am besten eine mit Natronlauge auf $p_H \sim 10.4$ gebrachte Lösung der Äthylendiamintetraessigsäure[4] verwendet. In dieser Lösung liegt ein Gemisch von tertiärem und quaternärem Natriumsalz der Säure vor. Fügt man die Lösung zu Calcium- oder Magnesiumsalzlösung von p_H 8, so beobachtet man infolge Komplexbildung ein plötzliches Absinken des p_H-Wertes auf p_H 6—7. Dieser Wert bleibt bei weiterem Zusatz der Reagenslösung bis nahe zum Äquivalenzpunkt erhalten. In diesem Punkt findet dann unvermittelt eine sprunghafte Zunahme des p_H-Wertes um 2 Einheiten, also von 7 auf 9, statt. Dieser Anstieg wird mit einem passenden Indicator, z. B. mit Bromphenolblau, deutlich angezeigt. Auch Mischindicatoren von Bromphenolblau mit Phenolrot, Kresolrot oder Phenolphthalein sind sehr geeignet. Bei diesen macht der zunächst eintretende Farbwechsel von Gelb nach Blau auf das nahe Titrationsende aufmerksam, das dann mit dem scharfen Umschlag von Blau nach Violett eintritt. Die Maßflüssigkeit soll zweckmäßig 0,027 molar sein; sie wird auf Calciumsalzlösung von bekanntem Gehalt eingestellt. 10 ml der 0,027 m Lösung entsprechen 0,2 mmol Ca oder Mg. Das Verfahren ist vornehmlich für die *Härtebestimmung von Wasser* bestimmt. Man säuert das Wasser zunächst an (Bestimmung der temporären Härte), kocht dann die Kohlensäure weg, bringt mit möglichst carbonatfreier Natronlauge auf p_H 8, setzt den Indicator zu und titriert mit der Komplexonlösung zum Farbumschlag. Die Genauigkeit beträgt etwa 0,5 franz. Härtegrade, sie kann bei potentiometrischer Titration auf 0,1 Grad gesteigert werden.

Sehr kleine Ca- oder Mg-Mengen können auch ohne Titration auf Grund der p_H-Änderung beim Zufügen der Komplexonlösung bestimmt werden. Man fügt 1—10 Teile der neutralen Ca- oder Mg-Lösung zu 1 Teil der 1 : 5 verdünnten Komplexonlösung, mißt den auftretenden p_H-Wert und entnimmt den Ca- bzw. Mg-Gehalt oder die Härte einer entsprechend angelegten Eichkurve. Man erreicht leicht eine Genauigkeit von 0,2° bei einer Gesamthärte von 5 franz. Graden.
H. Zellner.

Calcium und Strontium bestimmen C. Sampietro und I. Invernizzi[5] nebeneinander *auf indirektem Wege*. Das Filtrat der Gruppe IV des üblichen Analysen-

[1] Betz, J. D., u. C. A. Noll, J. Amer. Water Works Assoc. **42**, 49 (1950). — Connors, J. J., J. Amer. Water Works Assoc. **42**, 33 (1950). — Diehl, Harvey, C. A. Goetz u. C. Hach, J. Amer. Water Works Assoc. **42**, 40 (1950).

[2] Analyt. Chemistry **22**, 1571 (1950).

[3] Analytica Chimica Acta **4**, 583 (1950).

[4] Nach Meinung des Verfassers sollte man die Verbindung richtiger bis-Methylamino-diessigsäure nennen.

[5] Ann. chim. applicata **39**, 613 (1949).

ganges, das die Salze des Calciums, Strontiums, Magnesiums und der Alkalien enthält, wird leicht ammoniakalisch gemacht und im Überschuß mit einer eingestellten Lösung von Oxalsäure und Ammoniumoxalat versetzt. Calcium und Strontium fallen als Oxalate aus, werden im Tiegel calciniert und als Oxyde gewogen. Im Filtrat bestimmt man den Überschuß an Oxalsäure mit eingestellter Permanganatlösung und berechnet daraus die zur Fällung der beiden Erdalkalimetalle verbrauchte Oxalsäuremenge. Aus diesen beiden Werten, der in Gramm ausgedrückten Oxalsäuremenge (A), die zur Fällung erforderlich war, und dem Gewicht der Oxyde (P), lassen sich die Menge an Calcium als CaO (C) und an Strontium als SrO (S) berechnen. Man findet $C = 1{,}3577\,A - 1{,}1793\,P$; $S = 2{,}1793\,P - 1{,}3577\,A$. K. Gaede.

Ein quantitatives Bestimmungs- und Trennungsverfahren für Barium, Strontium und Calcium veröffentlichen Ph. J. Elving und R. E. van Atta[1], durch das grobkörnigere und leicht filtrierbare Sulfatniederschläge dadurch erzielt werden, daß man in wäßriger Methanollösung Dimethylsulfat hydrolisiert, das die benötigten Sulfat-Ionen liefert. Von Barium bis Calcium werden steigende Mengen von Methanol und Dimethylsulfat benötigt. Etwas Strontium wird bei der Fällung von Barium mitgerissen, dagegen kein Calcium; mäßige Mengen von Natrium, Kalium und Magnesium sowie größere Beträge von Aluminium, Eisen und Ammonium stören nicht.

Zur Bestimmung von *Barium* überträgt man in einen 250-ml-Becher bis zu 75 ml Probelösung, die 1—100 mg Bariumchlorid oder -nitrat enthält, fügt 20 ml Methanol hinzu und verdünnt auf etwa 98 ml. Zur kalten Lösung setzt man für je 10 mg vermutetes Barium 0,5 ml, mindestens 2 ml Dimethylsulfat aus Schutzflasche zu und stellt den Becher sofort auf ein Wasserbad, wo man ihn 75 min beläßt. Das Volumen soll immer 100 ml betragen. Nach der Wärmebehandlung filtriert man durch einen Frittentiegel, wäscht den Niederschlag mit 20%igem Methanol, erst durch Dekantation, dann unter Aufwühlen mit einem Strahl Waschflüssigkeit (20—50 ml). Den Tiegelinhalt trocknet man 15 min lang bei 100—150°, glüht dann 30—60 min bei 750° im Muffelofen und wägt als $BaSO_4$.

Bei Bestimmung von *Strontium* soll die bis zu 25 ml betragende Probelösung höchstens 125 mg Strontiumchlorid oder -nitrat enthalten. Der Methanolzusatz beträgt 70 ml, die Dimethylsulfatmenge 0,5 ml für je 10 mg Strontium, mindestens 2 ml, das Endvolumen 100 ml. Nach 1 stündigem Stehen auf dem Wasserbad läßt man noch 15 min bei Raumtemperatur stehen. Den filtrierten Niederschlag wäscht man im Frittentiegel mit 70%igem Methanol und verfährt sonst wie oben.

Bestimmung von *Calcium:* In 10 ml Probelösung mit 50—100 mg Calciumchlorid gibt man 17—25 ml Methanol und 15 ml Dimethylsulfat ohne weiteres Auffüllen. Erst nach 30 min Wasserbad verdünnt man mit Methanol auf 100 ml und läßt 60 min bei Raumtemperatur stehen. Den filtrierten Niederschlag wäscht man im Frittentiegel mit 90%igem Methanol (20 bis 50 ml), trocknet 30 min bei 100—150° und verfährt sonst wie oben. Es empfiehlt sich, von Calcium keine kleineren Mengen als 20 mg zu verarbeiten. H. Zellner.

Carbonat. *Eine vorteilhafte Vorrichtung zum qualitativen Nachweis* geben R. B. Hahn und R. Mullins[2] an. In drei hintereinander geschalteten Röhrchen befindet sich a) die mit Salzsäure angesäuerte zu prüfende Lösung, b) salpetersaure Bichromatlösung zur Oxydation von SO_2 usw., c) Bariumhydroxydlösung. Durch eine vorgelegte Natronkalkröhre saugt man Luft und die in a) entwickelte Kohlensäure nach Röhre c). H. Zellner.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1375 (1950).

[2] J. Chem. Educat. **27**, 345 (1950).

Zur quantitativen Absorption von Kohlendioxyd benutzen C. J. VAN NIEUWENBURG und L. A. HEGGE[1] eine Lösung von Bariumhydroxyd in einer Mischung von Anilin, Äthanol und Wasser, wodurch die großen Überschüsse von Baryt und komplizierte Absorptionsgefäße fortfallen, die beim gewöhnlichen, rein wäßrigen Verfahren benötigt werden. Bei der Rücktitration des Barytüberschusses in dem Anilin-Äthanol-haltigen Medium erwies sich Phenolrot als der bestgeeignete Indicator. Man wascht die Einwaage, z. B. 15 mg Calcit, mit etwas Wasser in das etwa 32 mm weite und 80 mm lange Zersetzungsgefäß[2], versetzt mit 5 ml Säuregemisch (das in 380 ml ausgekochtem Wasser 20 ml Phosphorsäure (D 1,7) und 0,5 g Chromtrioxyd enthält) und treibt das entweichende CO_2 im Luftstrom in eine kleine 42×110 mm Absorptionsflasche, die mit einem 4 fach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Die 1. Bohrung dient zum Einlaß der CO_2-haltigen Luft, die 2. zum Zusatz der Mischung von 5 ml Anilin und 15 ml Äthanol, die 3. zum Durchstecken der Bürettenspitze für die Barytlösung und die 4. zum Austritt der Luft, die noch ein Natronkalkröhrchen durchströmt. Vor Beginn der Prüfung läßt man 1 Std lang gereinigte Luft durch die Apparatur strömen, um Spuren von CO_2 zu beseitigen. Nach der 2 Std dauernden Zersetzung und Absorption löst man die Verbindungen mit der Absorptionsflasche, spült die Rohrenden ab und titriert schnell mit 0,1 n Salzsäure nach Zusatz von 4 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Phenolrot in 20%igem Äthanol. Eine Vorlage von 7 ml 0,1 n Barytlösung genügt. H. ZELLNER.

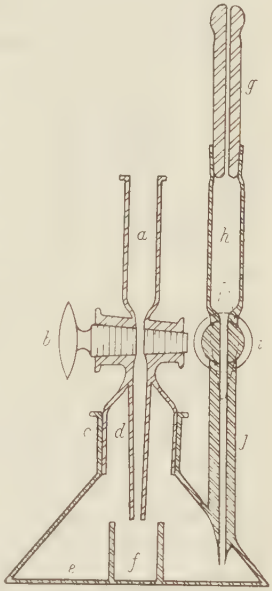


Abb. 1. Kohlensäurebestimmungsapparat nach DALLEMAGNE.

Zur Bestimmung des Carbonatgehaltes fester Substanzen im Halbmikromaßstab gibt J. DALLEMAGNE[3] einen neuen Apparat an, dessen Konstruktion aus Abb. 1 ersichtlich ist. Die in den kleinen Behälter *f* gebrachte Substanz mit etwa 0,2 bis 3,0 mg CO_2 wird unter Vakuum (60—65 cm) mit 0,25 n Salzsäure unter vorsichtigem Schwenken zersetzt und das entweichende Kohlendioxyd in 5 ml, im Teil *e* befindlicher, 0,04 n Bariumhydroxydlösung absorbiert. Man titriert dann mit 0,1 n Salzsäure durch den Teil *h*, *i*, *j* gegen Thymolphthalein als Indicator zurück. Hierzu läßt man nach beendeter Zersetzung durch *h*, *i*, *j* kohlendioxydfreie Luft eintreten und ersetzt Teil *g*, der nur bei Herstellung des Vakuums aufgesetzt wird, durch ein geeignetes Verbindungsstück zur Bürette. Die Hähne sind mit Hochvakuumhahnfett (Siliconen) gedichtet. A. EICHLER.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlendioxyd hat S. LARSEN[4] den von S. JENSEN[5] angegebenen Apparat so modifiziert, daß noch Mengen von 0,2 - 2 mg damit bestimmt werden können (s. Abb. 2, S. 218). Die zu untersuchende Probe gibt man in das Gefäß *A*; Pipette *P* wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure gefüllt, und in

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterdam) **5**, 68 (1951).
[2] Vgl. H. A. J. PIETERS: Anal. Chim. Acta **2**, 263 (1948).
[3] Bull. Soc. chim. France **32**, 282 (1950).
[4] Acta chem. scand. (København.) **3**, 967 (1949).
[5] JENSEN, S. T.: Tids. Planteavl. **37**, 151 (1931); Arch. Pflanzenbau **6**, 299 (1931).

Gefäß *B* kommt eine abgemessene Menge 0,1 n Bariumhydroxydlösung, die mit 1 Tropfen 0,01%igem Phenolphthalein versetzt ist. Die Bariumhydroxydlösung enthält zur Herabsetzung der Löslichkeit von Bariumcarbonat 50 g kryst. Bariumchlorid im Liter. Der Bodenteil des mittleren Behälters, der Quecksilber enthält, wird vor dem Schließen des Apparates zur Vermeidung von Überdruck hochgestellt. Nach Verbinden der Einzelteile wird die Säure durch Öffnen von Hahn *S* in Gefäß *A* fließen gelassen. Durch Heben und Senken des Quecksilberspiegels wird die Luft im Apparat im Sinne der Pfeilrichtung mit einer Geschwindigkeit von 40—50 Blasen/min zum Zirkulieren gebracht. Wenn nach etwa 15—20 min alles Kohlendioxyd in die Bariumhydroxydlösung übergetrieben ist, wird diese aus einer an den Apparat angeschlossenen Rehberg-Bürette[1] mit 0,1 n Salzsäure titriert. Das Rühren während der Titration wird durch in der angegebenen Weise bewirkte Luftzirkulation besorgt. Die in einem Blindversuch verbrauchte Säuremenge ist abzuziehen. Die Titerstellung der Säure erfolgt gegen Kalium-, Natrium- oder Calciumcarbonat, deren Kohlendioxydgehalt wie bei der Analyse titriert wird.

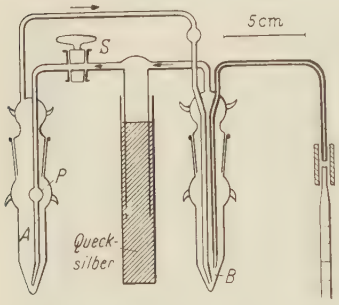


Abb. 2. Apparat zur Kohlendioxydbestimmung nach S. Larsen.

Fehler können entstehen durch zu hohen Kohlendioxydgehalt der Laboratoriumsluft — normalerweise verbraucht der Luftinhalt des etwa 50 ml fassenden Gerätes 0,023 ml 0,1 n Säure —, durch Verwendung zu starker Salzsäure für die Kohlendioxydentbindung — sie soll nicht stärker als 3 n sein —, oder durch einen Gehalt der Analysensubstanz an anderen flüchtigen Säuren. Für fluorhaltige Substanzen schlägt der Verfasser zwecks Verhinderung der Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure als Material für Gefäß *A* Plexiglas vor. A. Eichler.

Zirkonium. *Das Bestimmungsverfahren mit Mandelsäure*[2] wurde von G. Gavioli und E. Traldi[3] von neuem eingehend untersucht. Es wurde festgestellt, daß außer den bereits von C. A. Kumins[2] angegebenen Metallen auch Mn, Ni, Co, Mo, Mg ohne Einfluß auf die Zirkoniumbestimmung sind. Von Metallen stören nur W, Nb und Ta, von Anionen Phosphat-Ionen. Die Verfasser geben ausführliche Arbeitsvorschriften für die Zirkoniumbestimmung in Stählen, Legierungen und Mineralien.

Bestimmung von Zr in Abwesenheit von W, Nb und Ta in Stählen und Legierungen. Man löst 2 oder 4 g Probe (je nachdem ob der Zr-Gehalt größer oder kleiner ist als 0,2%) in 80—100 ml Salzsäure (1 : 1), verdünnt, wenn der Stahl nicht mehr als 0,5% Si enthält, auf 200 ml, erwärmt auf etwa 50°, fällt mit 16%iger Mandelsäurelösung und verfährt weiter nach der Vorschrift von Kumins[2], mit dem Unterschied, daß man 4—5 Std vor dem Filtrieren stehen läßt. Carbide werden vor Zugabe der Mandelsäure mit der *gerade notwendigen* Menge Salpetersäure (1 : 1) oxydiert. Enthält der Stahl mehr als 0,5% Si, so scheidet man die Kieselsäure wie üblich ab, fluoriert den geglühten Niederschlag, schließt den Rückstand mit $KHSO_4$ auf, vereinigt die salzsaure Lösung der Schmelze mit der Hauptlösung und verfährt weiter wie angegeben.

[1] Rehberg, P. B.: Biochemical J. **19**, 270 (1925).
[2] Vgl. diese Z. **131**, 445 (1950).
[3] Metallurg. ital. **42**, 179 (1950).

Stähle, die W, Nb oder Ta enthalten, behandelt man zunächst mit 40 ml Salzsäure (1 : 1), setzt dann Salpetersäure (1 : 1) in kleinen Anteilen zu, verdampft zur Trockene, erhitzt den Rückstand auf 130°, nimmt mit 60 ml Salzsäure (1 : 1) und 80 ml Wasser auf, filtriert, wäscht mit Salzsäure (5 : 95) und bewahrt das Filtrat zur Zr-Bestimmung auf. Der Rückstand wird fluoriert, dann mit 5—10 g K_2CO_3 unter Zusatz von etwas KNO_3 geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, filtriert und mit 2%iger K_2CO_3-Lösung gewaschen. Zr und ein Teil des Titans befinden sich auf dem Filter, während W, Nb und Ta in das Filtrat übergehen. Man schmelzt nun den Zr-Ti-Niederschlag mit $KHSO_4$ und verfährt weiter wie oben.

Bestimmung von Zr in Mineralien. Man schließt 0,5 g Probe mit 10 g $NaKCO_3$ auf, löst die Schmelze in 100 ml Wasser und 20 ml Salzsäure (1 : 1), filtriert und wäscht mit 5%iger Salzsäure (Filtrat A). Der Rückstand wird mit 5 g $KHSO_4$ aufgeschlossen; die Schmelze wird mit 50—60 ml konzentrierter Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit A vereinigt. Man scheidet nun wie üblich die Kieselsäure ab, erhält Filtrat B, fluoriert den Rückstand, schmelzt mit $KHSO_4$, nimmt die Schmelze mit 25 ml konzentrierter Salzsäure und 50 ml heißem Wasser auf, vereinigt mit Filtrat B, bringt auf 350 ml, erwärmt auf 50° und fällt mit soviel 16%iger Mandelsäurelösung, daß 3 g Mandelsäure auf 0,1 g ZrO_2 kommen. Man steigert dann die Temperatur auf 85° und verfährt weiter wie sonst. Im Filtrat vom Zirkonniederschlag zerstört man die organische Substanz durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Oxydieren mit Salpetersäure, filtriert etwa abgeschiedenes Bariumsulfat ab und bestimmt im Filtrat Fe, Mn, Al, Ti, Ca, Mg wie üblich.

Nach den von den Verfassern mitgeteilten Beleganalysen gibt die Zirkoniumbestimmung in Stählen und in Mineralien sehr genaue Werte. A. Kurtenacker.

Zirkonium läßt sich nach M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Raghava Rao[1] mit *Fumarsäure* in 0,25—0,4 n salzsaurer Lösung als Zirkonylfumarat von einer großen Zahl anderer Elemente, einschließlich der Ceriterden und des Thoriums[2], trennen. Aluminium, Beryllium, Calcium, Barium, Mangan, Nickel, die Ceriterden und Uran werden selbst aus neutraler Lösung nicht gefällt; Thorium und Eisen fallen aus neutraler Lösung wohl teilweise aus, nicht aber in 0,1 n salzsaurer Lösung. Vanadium und Chrom, die für sich selbst aus neutraler Lösung nicht gefällt werden, fallen bei Anwesenheit von Zirkonium noch aus 0,35 n salzsaurer Lösung in geringer Menge mit aus. Durch Wiederholung der Fällung gelingt aber eine vollständige Abtrennung von diesen und auch von Titan und Zinn.

Zur *Durchführung der Trennung* und Bestimmung versetzt man die 0,01—0,1 g Zirkonoxyd als Zirkonylchlorid enthaltende Lösung mit 5 g festem Ammoniumnitrat und soviel 2 n Salzsäure, als für 200 ml 0,25 n salzsaure Lösung nötig sind. Man verdünnt auf 100 ml, erhitzt zum Sieden, setzt zur siedenden Lösung unter dauerndem Rühren 100 ml siedende 2%ige wäßrige Fumarsäurelösung zu, hält noch 5 min im Sieden und läßt dann erkalten. Man filtriert den weißen, gelatinösen Niederschlag durch ein 11-cm-Papierfilter und wäscht erst mit heißer, 0,2% Fumarsäure enthaltender 0,25 n Salzsäure, dann mit heißem Wasser aus. Den Niederschlag löst man zur Umfällung in 1 : 1 verdünnter heißer Salzsäure in das Fällungsgefäß, bringt mit verdünntem Ammoniak auf eine Säurenormalität von 0,20—0,30 und wiederholt die Fällung in der beschriebenen Weise. Der Niederschlag wird verascht, geglüht und als Zirkonoxyd gewogen.

Zur *Analyse von Zirkon* genügt, sofern das Mineral nicht zu unrein ist, ein Schmelzaufschluß mit Borax nach G. E. F. Lundell und H. B. Knowles[3],

[1] Analyst **76**, 107 (1951).

[2] Vgl. hierzu: Metzger, F. J., J. Amer. Chem. Soc. **24**, 901 (1902).

[3] J. Amer. Chem. Soc. **42**, 1439 (1920); vgl. diese Z. **66**, 65 (1925).

Abscheidung der Kieselsäure und doppelte Fumarsäurefällung im Filtrat aus 0,25 n salzsaurer Lösung. Die Übereinstimmung mit den nach der Kupferronmethode gefundenen Werten betrug bei 65% Zirkonoxyd 0,01%.

Die Tannin-Methode zur Fällung des Zirkoniums neben Thorium, wie sie W. R. Schoeller[1] mitgeteilt hat, haben A. Purushottam und Bh. S. V. Raghava Rao[2] in der Richtung verbessert, daß der Zirkonium-Tanninniederschlag kein Thorium mehr enthält. Wesentlich ist dabei die Feststellung, daß Zirkon aus bis zu 0,15 n salzsaurer, sulfatfreier Lösung quantitativ fällt. In stärker sauren Lösungen ist die Fällung unvollständig. Bei der ersten Fällung hält der Zirkonniederschlag ziemlich viel Thorium zurück. Die Fällung muß daher wiederholt werden. Die Trennung ist dann vollständig. Die Versuche wurden ausgeführt mit Lösungen, deren Gehalt 0,055 g ZrO_2 und 0,087—0,174 g ThO_2 entsprach.

Ausführung: Man versetzt die Lösung der Chloride mit 20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, neutralisiert mit Ammoniak gegen Kongorot und setzt soviel 2 n Salzsäure zu, daß die Lösung bei 200 ml Volumen 0,15 n salzsauer wird. Man verdünnt auf 175 ml und setzt zu der zum Sieden erhitzten Lösung eine frisch bereitete Lösung von 1,5 g Tannin in 25 ml Wasser zu, hält 1 min weiter im Sieden und läßt 2 Std absitzen. Den auf einem dichten Papierfilter gesammelten Niederschlag wäscht man dreimal mit je 10—15 ml 10%iger Ammoniumchloridlösung in 0,15 n Salzsäure aus, bringt Filter und Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück, fügt 60 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure zu, erhitzt 15—20 min zu schwachem Sieden und läßt über Nacht in der Wärme stehen. Mit 1 : 6 verdünntem Ammoniak neutralisiert man dann vorsichtig gegen Kongorot, fügt 20 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung und soviel 2 n Salzsäure zu, daß die Lösung bei einem Endvolumen von 300 ml 0,15 n sauer ist. Nach Verdünnen auf 275 ml bringt man zum Sieden, setzt 1,5 g frisch in 25 ml Wasser gelöstes Tannin zu, hält 2 min im Sieden und läßt 2 Std absitzen. Der wieder auf einem Papierfilter gesammelte Niederschlag wird zunächst mit 10%iger Ammoniumchloridlösung in 0,15 n Salzsäure und dann mit reiner 2%iger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Man verascht, glüht und wägt als ZrO_2. Zur Fällung des *Thoriums* dampft man die vereinigten Filtrate auf ein kleines Volumen ein, macht schwach ammoniakalisch, gibt 1 g Tannin zu und erhitzt zum Sieden. Nach Absitzenlassen des Niederschlags filtriert man, wäscht mit 2%iger Ammoniumchloridlösung aus, verascht und wägt als ThO_2. A. Eichler.

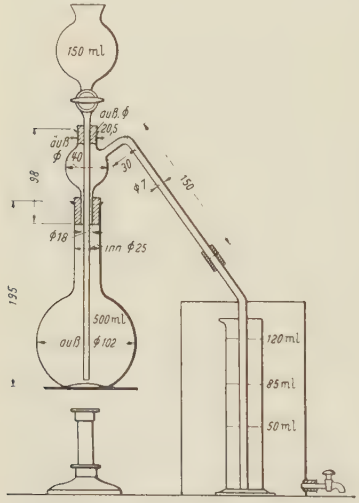


Abb. 1. Apparat zur Arsendestillation nach L. Bertiaux mit kugelförmigem Tropfenfänger.

Zur Arsendestillation als $AsCl_3$ empfiehlt L. Bertiaux[3] neben verschiedenen anderen Konstruktionen den in Abb. 1 wiedergegebenen einfachen Apparat, bei welchem das Mitreißen von Flüssigkeit durch den kugelförmigen Aufsatz vermieden

[1] Analyst **69**, 259 (1944); vgl. diese Z. **131**, 447 (1950).
[2] Analyst **75**, 555 (1950).
[3] Chim. anal. **32**, 269 (1950).

wird. Die Bestimmung kleiner Arsenmengen (bis zu etwa 8 mg) im Destillat erfolgt am besten nach der von L. BERTIAUX[1] mitgeteilten nephelometrischen Methode. Für die Bestimmung größerer Arsenmengen eignet sich nach den Versuchen des Verfassers besonders die Titration mit Permanganat in Gegenwart einer bekannten Menge Antimon(III)-salz, während die bekannte Titration mit Bromat unter Verwendung von Methylorange als Indicator keine zuverlässigen Ergebnisse liefern soll. Bei der Titration mit Jodlösung ist die große Menge Salzsäure unangenehm.

Für die Permanganat-Titration versetzt man das Destillat in einem 500 ml-ERLENMEYER-Kolben mit genau 10 ml Antimon(III)-salzlösung von bekanntem Gehalt (siehe unten), die für Mengen bis 50 mg Arsen ausreichen. Die zuzusetzende Menge Antimon muß mindestens doppelt so groß sein als die des Arsens. Dann gibt man 50 ml 1 : 1 verdünnte Schwefelsäure und 1 Tropfen 0,1%iger Methylorangelösung zu und titriert mit 0,1 n oder gegebenenfalls stärkerer Kaliumpermanganatlösung, bis das Methylorange durch einen Tropfen davon entfärbt wird. Die Methode liefert nur bei Gegenwart von Antimon(III)-Ion brauchbare Werte. Zur Herstellung der Antimon(III)-salzlösung löst man 10,000 g reines Antimon in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure, setzt nach dem Abkühlen 500 ml Wasser zu, mischt durch, gibt 200 ml konzentrierte Salzsäure (D 1,19) zu, mischt wieder und füllt nach dem Abkühlen im Meßkolben auf 1 l auf. 1 ml dieser Lösung ist 6,156 mg Arsen äquivalent. A. EICHLER.

Über die Möglichkeit der Arsenatbestimmung als Zirkoniumarsenat (entsprechend der Phosphatbestimmung als Dizirkoniumphosphat) stellte M. JEAN[2] Versuche an, die aber zu dem Ergebnis führten, daß sich bei Fällung von Arsensäure mittels überschüssiger Zirkonsalzlösung kein Körper bestimmter Zusammensetzung bildet und sich diese Methode daher zur quantitativen Bestimmung von Arsen nicht eignet. K. H. LICHTENBERGER.

Antimon. PH. W. WEST und L. J. CONRAD[3] beschreiben eine neue, den bisher bekannten Verfahren überlegene *Tüpfelreaktion mit Gossypol*, einem Extrakt aus Baumwollsaat. Sie verwenden davon eine 0,1%ige Lösung in Aceton, die bei einer Erfassungsgrenze von 0,5 μg Sb pro Tropfen und einer Grenzkonzentration von 1 : 100000 einen orangerot gefärbten Niederschlag ergibt. Die Sb-Lösung muß 0,4—0,7 normal in bezug auf Salzsäure sein und wird vor Gebrauch leicht angewärmt. Fünfwertiges Sb muß mit Natriumsulfit zur dreiwertigen Form reduziert werden. Auf der Tüpfelplatte versetzt man 1 Tropfen Probelösung mit 1 Tropfen Phosphorsäure (85%ige Säure verdünnt 1 : 4), gefolgt von 4 Tropfen Gossypollösung. Positive Störungen durch andere Elemente wurden nicht beobachtet. Oxydationsmittel stören dadurch, daß sie Antimon in die fünfwertige Form überführen oder dadurch, daß sie mit Gossypol gefärbte Reaktionsprodukte liefern. H. ZELLNER.

Für den Nachweis von Antimon in Gegenwart von Zinn empfiehlt V. N. NJEGOVAN[4] die bekannte Reaktion mit Natriumthiosulfat. An der Bildung des roten Niederschlages beim Erhitzen der salzsauren Probelösung mit Natriumthiosulfat kann Antimon noch in Verdünnungen von 1 : 1000000 nachgewiesen werden. In Anwesenheit von Zinn(IV) neutralisiert man mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages und erhitzt dann mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung. 1 mg Antimon ist noch in

[1] Bull. Soc. chim. France [5] **11**, 547 (1944).
[2] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **3**, 96 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1336 (1950).
[4] Archiv za Kemiju **21**, 216 (1949).

Gegenwart von 100 mg Zinn zu erkennen. Der Säureüberschuß muß beseitigt werden, um die Abscheidung von zu viel Schwefel und von gelbem SnS_2 zu verhindern. In der schwach sauren Lösung wird nur ein weißer Niederschlag von $SnO_2 + S$ gebildet. A. Kurtenacker.

Zur Bestimmung von Zinn und Antimon nebeneinander wenden P. N. Kovalenko und N. A. Lektovskaja[1] die Methode der inneren Elektrolyse an. Für die Elektrolyse von salzsauren Antimonlösungen wurden Anoden aus Eisen, Blei, Zinn, Aluminium und Zink, die beiden letzten Elektroden auch für die Elektrolyse von Zinn untersucht, wobei die günstigsten Ergebnisse mit einer Aluminiumanode erzielt wurden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinn und Antimon erfolgt die vollständige Abscheidung von Antimon aus 0,6—0,8 n salz- oder schwefelsaurer Lösung bei 80° unter Zusatz von 5 Tropfen Salzsäure (1 : 1) und 0,5 g Hydroxylaminsalz. Anschließend wird Zinn aus 0,25 n Lösung in $2^1/_2$ Std bis zu 93,3% abgeschieden. Bei der Bestimmung von Antimon und Zinn in Zinkelektrolyten wird die Lösung bis etwa 0,9 n mit Salzsäure angesäuert und nach Zugabe von 0,5 g Hydroxylamin die Elektrolyse bei 70—80° mit einer mit einem Kollodiumfilm bedeckten Aluminiumanode durchgeführt; das Flüssigkeitsvolumen beträgt 100—110 ml. Nach Abtrennung von Antimon verdünnt man die Lösung auf 280—300 ml, gibt erneut 0,5 g Hydroxylamin zu und beendet die Elektrolyse mit der Abscheidung von Zinn bei 70—80°. Eine Erhöhung der Säurekonzentration bei der Elektrolyse von Zinn stört infolge Wiederauflösung des Metalls.

A. Trofimow.

Antimon und **Wismut** bestimmen T. Sudo und K. Hayase[2] nach einer *photoelektrischen Tüpfelmethode*[3]. Für Antimon wird die durch dessen 3wertige Form hervorgerufene Molybdänblaubildung mit 5%iger Molybdänphosphorsäurelösung, für Wismut die Rotfärbung mit Cinchonin-Kaliumjodidlösung benutzt (1 g Cinchonin, 2 g Kaliumjodid in 100 ml Wasser mit einigen Tropfen Salpetersäure). Man tränkt Filtrierpapier mit den Reagenslösungen und bringt einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung darauf. Zur Entwicklung des Molybdänblaus hält man das Filtrierpapier 5 min über ein kochendes Wasserbad. Für die Messung bringt man das Papier zwischen Lichtquelle und Photozelle. Zwischen der Lichtquelle und dem Filtrierpapier befindet sich genau vor dem Farbfleck eine Blende mit einer kreisrunden Öffnung von 12 mm Durchmesser; der in 2 Stufen verstärkte photoelektrische Strom wird an einem Mikroamperemeter gemessen, desgleichen der Strom, der nach dem Hindurchgehen des Lichtes durch einen nicht gefärbten Teil des Filtrierpapieres erzeugt wird. Zur Erzeugung des geeigneten monochromatischen Lichtes dient beim Molybdänblau (Antimon) Kaliumchromatlösung, bei der Wismut-Cinchonin-Jodwasserstoffverbindung Kupfersulfatlösung. Die Methode wurde mit Erfolg bei der Untersuchung von sulfidischen Wismut-Antimonerzen angewandt, und zwar mit Mengen von 0,18—13 μg Antimon und 0,6—30 μg Wismut. Gegenseitige Störungen durch die beiden Ionen wurden nicht beobachtet.

A. Eichler.

Für die ektrolytische Bestimmung von Wismut eignet sich nach G. Norwitz[4] die Abscheidung aus perchlorsaurer Lösung unter Zusatz von Hydrazinsulfat. Hydrazinsulfat, dessen Anwendung schon früher empfohlen wurde[5], bedingt eine

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1171 (1949) [Russisch].

[2] Science **113**, 11 (1951).

[3] Vgl. Bull, H. B., J. W. Hahn u. V. H. Baptist, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 550 (1949). — Block, J., Science **108**, 608 (1948).

[4] Analyst (Lond.) **75**, 473 (1950).

[5] Kuy-Jones, F. C.: Analyst **64**, 575 (1939).

gute Beschaffenheit des abgeschiedenen Metalls und verhindert die Abscheidung an der Anode. Zur Durchführung der Wismutbestimmung erhitzt man die salzsaure Wismutlösung mit 10 ml 70%iger Perchlorsäure bis zum starken Rauchen, verdünnt mit Wasser auf 190 ml, fügt 5 ml gesättigter Lösung von $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ zu, elektrolysiert 1 Std lang mit 1 A, wäscht mit Wasser und Alkohol, trocknet 3 min lang bei 105° und wägt. Für 0,01 g bis 1,00 g Bi ergeben sich sehr genaue Resultate. Cu, Ag, Pb, Hg, Cd werden vor der Elektrolyse nach den üblichen Verfahren von Wismut getrennt; Sn, Sb, As können durch Erhitzen mit HBr verflüchtigt werden. A. KURTENACKER.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die zur colorimetrischen Bestimmung von Äthylalkohol vorgeschlagenen Methoden beruhen auf der Oxydation des Alkohols mit Dichromat-Schwefelsäure und Messung der Farbe nach vollzogener Reaktion. Die Verfahren haben den Nachteil, daß das BEERsche Gesetz nicht gilt, weil eines der Oxydationsprodukte, das Chrom-Ion, mit seiner intensiv grünen Farbe in wechselnden Konzentrationen mit den zu bestimmenden überschüssigen gelben Dichromat-Ionen vermischt ist. M. B. WILLIAMS und H. D. REESE[1] zeigen, daß die Störung völlig aufgehoben wird, wenn man die gefärbte Lösung auf eine Chromkonzentration von weniger als 1 mg/l verdünnt. Bei Zusatz von s-Diphenylcarbazid zu dieser verdünnten Lösung entsteht eine dunkelviolette Färbung mit den überschüssigen Dichromat-Ionen, während die Chrom-Ionen keine Färbung geben. Der violette Farbkomplex folgt dem BEERschen Gesetz bei 540 mμ und ermöglicht eine zuverlässige colorimetrische Bestimmung von Äthylalkohol in den weiten Grenzen von 0,001 bis 5,8 mg in 1 ml wäßriger Lösung. — Man versetzt 10 ml der zu untersuchenden Probe mit 5 ml einer Lösung von 0,02—5 g $K_2Cr_2O_7$ in 100 ml konz. Schwefelsäure (je nach Alkoholgehalt), erhitzt 2 min im kochenden Wasserbad, verdünnt nach dem Abkühlen zur Marke (z. B. 2 Liter), bringt 10 ml der Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 3,3 ml 6 n Schwefelsäure und 1,0 ml gesättigte Lösung von s-Diphenylcarbazid in 95%igem Äthylalkohol zu, verdünnt mit Wasser zur Marke und photometriert innerhalb 10 min bei 540 mμ gegen eine Blindlösung. — Andere Alkohole oder leicht oxydierbare Verbindungen müssen abwesend sein. Die Trennung von diesen Stoffen ist nicht schwierig, außer bei Gegenwart von Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht. Größere Mengen von Molybdän, Quecksilber, Eisen und Vanadin, deren Vorkommen in Äthylalkohollösungen nicht wahrscheinlich ist, geben Färbungen mit s-Diphenylcarbazid. Anwesenheit von Neutralsalzen in Mengen bis 5% ist ohne Wirkung auf den Farbkomplex. Als Objekte zur Untersuchung nach dieser Methode kommen u. a. in Betracht *Wein, Gärungsflüssigkeiten, biologische Flussigkeiten, plastische Massen, Kraft- und Sprengstoffe, Arzneiwaren, Fruchtsäfte, Lacklösungsmittel* u. dgl. A. GROHMANN.

Den Nachweis von Isopropylalkohol führt H. AUTERHOFF[2] mittels p-Dimethylaminobenzaldehyd wie folgt aus: Einige Milliliter des Destillats eines alkoholischen Präparats verdünnt man mit Wasser auf etwa 20%, schüttelt zur Entfernung höherer Alkohole, ätherischer Öle, Vergällungsmitteln usw. mit 0,2 –0,3 g Aktivkohle und filtriert. Dann unterschichtet man mit einer 1%igen Lösung des Aldehyds

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1556 (1950).
[2] Pharmaz. Zentralhalle (Dtschld.) **89**, 293 (1950).

in konz. H_2SO_4. In Gegenwart von Isopropylalkohol entsteht, selbst in 0,1%iger Lösung, sofort oder binnen 2—5 min ein leuchtend rotvioletter Ring; später färbt sich die ganze H_2SO_4-Schicht rot. Färbungen nach 15—20 min, wie etwa eine ähnliche, braunrote Färbung beim n-Propylalkohol, sind nicht maßgebend. n-Butylalkohol und prim. Isobutylalkohol liefern nach einigen Minuten einen hellbraunen Ring, Methyl-, Äthylalkohol, Formaldehyd, Essigsäure, Glycerin, Glykol und Glucose reagieren nicht. Mit Petroläther vergällter Äthylalkohol gibt in einigen Minuten einen rosafarbenen Ring, Aceton erst nach 30 min einen gelben.

Über die bisher bekannten Nachweisreaktionen wird eine Übersicht gegeben.

H. Freytag.

Der Anwendungsbereich der Formaldehyd-Mikrobestimmung mit Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) wird wesentlich vergrößert, wenn man nach C. E. Bricker und W. A. Vail[1] die Substanz in Anwesenheit des Reagenses bis auf 200° erwärmt. Störende Begleitstoffe, die bei 170° leicht flüchtig sind, werden dadurch entfernt. Dazu gehören u. a. auch Safrol, Piperonal und Diacetyl. — Zu 100 ± 10 mg Chromotropsäure gibt man 1 ml der Analysenlösung mit etwa 100 μg Formaldehyd. Ist das Volumen der Lösung kleiner, verdünnt man mit Wasser, ist es größer, nimmt man mehr Reagens. Man verdampft bei höchstens 200° zur Trockne und erhitzt den Rückstand noch mindestens 5 min. Das abgekühlte Gefäß wird mit 5 ml konz. H_2SO_4 versetzt und 30 min auf 100° erwärmt. Man kühlt wieder, füllt auf 50 ml auf und mißt die Extinktion gegen eine Blindwert-Lösung bei 570 mμ. Die Eichkurve verläuft völlig linear. Benzoesäure stört bei mehr als 10fachem, Acet- und Benzaldehyd stören bei mehr als 100fachem Essig-, Propionsäure und Benzylalkohol bei mehr als 1000—2000fachem Überschuß. — Eine 25fache Menge Jod behindert die Messung nicht, wenn der Analysenlösung vor der Reagenszugabe ein Na_2SO_3-Überschuß zugesetzt wird.

H. Mesech.

Zur Bestimmung von Spuren von Carbonylverbindungen, und zwar sowohl von aliphatischen als auch aromatischen Aldehyden und Ketonen, in wäßriger oder fast beliebiger organischer Lösung in Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-6} Mol/l überführen G. R. Lappin und L. C. Clark[2] sie in die entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone, versetzen deren Lösung in Methanol mit Alkali und messen die Absorption der dabei auftretenden intensiv weinroten Färbung (wahrscheinlich Bildung chinoider Ionen) bei 480 mμ. Die Lage (480 mμ) und Höhe ($2{,}72 \cdot 10^{-4}$) des Absorptionsmaximums erwies sich als unabhängig von der Natur der Carbonylverbindung, weil die farbige chinoide Struktur sich an der Dinitrophenylhydrazinkomponente herausbildet. Überschüssig zugesetzte 2,4-Dinitrophenylhydrazinbase gibt nur eine schwache Gelbfärbung, die dadurch eliminiert wird, daß man die Analysenlösung gegen eine mit der Base und Alkali angesetzte Blindprobe mißt.

Reagenzien. Das als Lösungsmittel benötigte Methanol macht man dadurch carbonylfrei, daß man 500 ml mit 5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin und einigen Tropfen konz. Salzsäure 2 Std am Rückflußkühler kocht und mit einer kleinen Kolonne destilliert. — Das später als Reagens zu verwendende 2,4-Dinitrophenylhydrazin krystallisiert man zweimal aus dem gereinigten Methanol um und stellt sich danach eine gesättigte Lösung in Methanol her, die 1—2 Wochen haltbar ist. — 10 g Kaliumhydroxyd löst man in 20 ml Wasser und verdünnt mit carbonylfreiem Methanol auf 100 ml. — *Ausführung.* 1 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit

[1] Analytic. Chemistry **22**, 720 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 541 (1951).

(oder Lösung in carbonylfreiem Methanol bei festen Substanzen), deren Carbonylkonzentration nicht größer als 10^{-3} Mol/l betragen soll, versetzt man mit 1 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung und 1 Tropfen konz. Salzsäure, erhitzt 30 min auf 50 (oder 5 min auf 100), kühlt ab und gibt 5 ml KOH-Lösung hinzu. Die Mischung wird zunächst fast schwarz, nimmt aber sehr schnell die charakteristische weinrote Farbe an (*A*). Gleichzeitig setzt man eine Leerprobe mit carbonylfreiem Methanol an Stelle der Analysenlösung an (*B*). Die Absorption von *A* bei 480 mμ mißt man gegen *B* im Beckman-Spektrophotometer. Fehlergrenze relativ ± 2%. — Störungen treten auf bei nitroaromatischen Carbonylverbindungen und Ketonen vom Chalkon-Typ. F. Neumann.

Die Eignung der Hydroxylaminzahl zur Kennzeichnung einfacher und komplexer Ketone in der qualitativen und quantitativen Analyse betonen A. M. Trozzolo und E. Lieber[1]. Die Hydroxylaminzahl ist definiert durch „die Anzahl von Milligrammen Kaliumhydroxyd, die der Menge Hydroxylamin äquivalent ist, die zur Oximierung der CO-Gruppe von 1 g Probe erforderlich ist".

Zur Herstellung des Hydroxylamin-Reagenses verwendet man möglichst HCl-freies Hydroxylaminhydrochlorid; bei der Prüfung sollte die Titration einer wäßrigen Lösung mit Alkali gegen Phenolphthalein annähernd denselben Betrag erfordern wie die darauffolgende Titration mit Säure gegen Bromphenolblau. Zum Ansatz löst man 9 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 40 ml Wasser und verdünnt mit 95%igem Äthylalkohol auf 800 ml. Dazu fügt man 600 ml Äthylalkohol, die 3,6 g KOH und 10 ml Bromphenolblaulösung enthalten. Die Bromphenolblaulösung erhält man durch Verreiben von 0,1 g Farbstoff mit 3 ml 0,05 n Natronlauge und Verdünnen mit Wasser auf 25 ml. Die filtrierte Reagenslösung muß wegen der allmählichen, in 20 Tagen etwa auf die Hälfte absinkenden Wirksamkeit öfters nachkontrolliert werden.

Zur Bestimmung trägt man die Einwaage, die einem Titrationswert von 10 bis 15 ml 0,05 n HCl entsprechen soll, in einen 250 ml-Jodzahlkolben ein, der einen für Verschlußstopfen wie für den aufgesetzten Kühler passenden Schliff besitzt. Für flüchtige Proben benutzt man Ampullen, die unter der Reagensflüssigkeit zerdrückt werden. Zu der Probe im Kolben gibt man 50 ml Reagens und mischt gründlich; parallel behandelt man eine Blindprobe ebenso. Dann erwärmt man am Rückflußkühler den Inhalt 1 Std lang und titriert Probe bzw. Blindmuster nach dem Abkühlen mit Säure bis zum Bromphenolblau-Endpunkt. Man berechnet die Hydroxylaminzahl aus $\frac{(B - T) \cdot f \cdot 56{,}1}{\text{Einwaage}}$ worin B die für das Blindmuster und T die für die Probe verbrauchten Milliliter Säure bedeuten. Beim Vorhandensein mehrerer CO-Gruppen, Doppelbindungen und sterischer Hinderung durch benachbarte Gruppen oder Ringsysteme muß das Kochen am Rückflußkühler auf mehrere Stunden ausgedehnt werden, bis die Werte konstant ausfallen.

H. Zellner.

Die Bestimmung von α,β-ungesättigten Fettsäuren war Gegenstand einer kritischen Untersuchung von Pierre Savary[2]. Er prüfte nach der zur Bestimmung der Zimtsäure verwendeten Methode[3] C_9-, C_{14}-, C_{17}- und C_{19}-Säuren. Durch das Reagens von H. P. Kaufmann findet reguläre Sättigung wie bei der Zimtsäure statt, genügende Einwirkungszeit vorausgesetzt. Die Bromid-Bromatmethode führt, wie auch R. Tulus[4] zeigte, zu außerordentlich niedrigen Werten. Die Verfahren von Wijs und Hanuš geben, abhängig vom Überschuß des angewandten

[1] Analytic Chemistry **22**, 764 (1950).
[2] Bull. Soc. chim. France **1950**, 624.
[3] Savary, P.: Bull. Soc. Chim. **1948**, 635.
[4] Rev. fac. sci. Univ. Istanbul **9A**, 105 (1944).

Halogens, ziemlich schwankende Ergebnisse. Untersucht wurden die 2-Nonen-, 2-Tetradecen-, 2-Heptadecen- und die 2-Nonadecansäure. Als Lösungsmittel erwies sich CCl_4 geeigneter als $CHCl_3$, in welchem die Bromaddition langsamer verläuft. F. P. Mazza[1] hatte mitgeteilt, daß die bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf α-Bromstearinsäure entstehende 2,3-Ölsäure bei 2400 Å eine charakteristische Absorptionsbande besitzt. Diese Bande wurde bei den hergestellten Säuren nicht wiedergefunden. Ihr Spektrum zeigte eine rasch gegen 2300 Å zunehmende Absorption bis 2100 Å. Sie ist ähnlich der von Acryl- und Krotonsäuren.

Die geringe Ausbeute an α-, β-ungesättigten Säuren bei der Reaktion der α-halogenierten Säuren mit alkoholischem Kali ist auf die Bildung von α-Oxysäuren zurückzuführen. H. Freytag.

Der Nachweis von Carbonsäureestern als Hydroxamsäure wurde von R. E. Buckles und Ch. J. Thelen[2] auf seine Anwendbarkeit geprüft. Hierbei konnten drei Modifikationen ausgearbeitet werden, die als spezifische Gruppenreaktion für Verbindungen anwendbar sind, die keinen Stickstoff enthalten. Auch polymere Ester und Glyceride der Fettsäuren sind so faßbar (Modifikation B). Trihalogenmethylverbindungen können zu Irrtümern Anlaß geben, da sie ebenfalls nach dem Schema: $RCX_3 + 3\,OH' + NH_2OH \rightarrow RCONHOH + 3\,X' + 2\,H_2O$, reagieren. Carbonate, Urethane, Sulfonate und Ester anorganischer Säuren geben keine positive Reaktion. Monoester der Dicarbonsäuren neigen so schnell zur Verseifung, daß man gewöhnlich nur eine schwache Reaktion erhält. Oxalate oder irgendwelche Ester, die durch Verseifung Oxalsäure liefern, benötigen gewöhnlich mehr $FeCl_3$ zur positiven Reaktion als die anderen Ester. Milchsäure verhält sich wie ein Ester, was auf einen Gehalt an Lactylmilchsäure und höhere polymere Ester zurückzuführen ist[3]. Phenolgruppen, auch die während der Reaktion gebildeten, behindern den Nachweis nicht[4]. Ausführbar ist der Nachweis mit wasserlöslichen und -unlöslichen Gemischen. Aldehyde und Ketone schwächen wegen ihrer Reaktion mit Hydroxylamin den Nachweis; Verwendung eines Hydroxylamin-Überschusses vermag dies zu korrigieren. Die Bildung von Hydroxamsäure aus Anhydriden und Chloriden von Carbonsäuren, auf der Reaktion dieser Verbindungen mit Hydroxylaminhydrochlorid nur in Abwesenheit von Lauge beruhend, dient zur Unterscheidung von den weniger reaktionsfähigen Estern und ebenso von den stickstoffhaltigen Säurederivaten, die nur nach Modifikation B positiv reagieren. Nach Modifikation C geben Isocyanate positive Reaktion, in Gegenwart von Lauge aber negative. Vermutlich wird die aus der substituierten Carbaminsäure gebildete Hydroxamsäure verseift. Ketene reagieren mit Hydroxylaminhydrochlorid unter Bildung von Hydroxamsäure. Ameisen- und Phthalsäure reagieren den Anhydriden ähnlich. Im letzten Fall ist dies auf Verunreinigungen durch Phthalsäureanhydrid zurückzuführen. Von den stickstoffhaltigen Carbonsäurederivaten geben die Imide als Stickstoffanaloga der Anhydride die deutlichste Reaktion. Einige Nitrile und Amide liefern zwar positive, aber nicht so deutliche Reaktion, um sie zum Nachweis verwenden zu können. NO_2-Verbindungen, die nach dem Schema: $RCH_2NO_2 + OH' \rightleftharpoons (RCHNO_2)' + H_2O$ und $(RCHNO_2)' + H_3O' \rightleftharpoons RCH{=}N\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown O\end{matrix} + H_2O$ reagieren, führen mit $FeCl_3$, weil noch genügend Aciform vorhanden ist, zu einer tiefroten Färbung. Nachweis nach Modifikation B ohne Hydroxylamin von diesen NO_2-Verbindungen ist daher möglich.

[1] Arch. Sci. biologische **27**, 142 (1941).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 676 (1950).
[3] Watson P. D.: Ind. Eng. Chem. **32**, 399 (1940).
[4] Vgl. hierzu E. F. Wesp u. W. R. Brode: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1037 (1934).

Ausführung des Nachweises. Modifikation A: Man löst einen Tropfen oder einige Kryställchen der Verbindung in 1 ml 95%igem Alkohol, fügt 1 ml n Salzsäure zu und beobachtet die Färbung nach Zusatz eines Tropfens 10%iger $FeCl_3$-Lösung.

Modifikation B: 1 Tropfen oder einige Kryställchen der Substanz vermischt man mit 1 ml 0,5 n Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung in 95%igem Äthanol. Nach Zusatz von 0,2 ml 6 n wäßriger NaOH-Lösung erwärmt man zum Sieden, kühlt ab und fügt 2 ml n Salzsäure hinzu. Bei Trübung versetzt man mit 2 ml 95%igem Alkohol. Man beobachtet die durch 1 Tropfen 10%ige $FeCl_3$-Lösung auftretende Färbung. Verschwindet sie wieder, so gibt man tropfenweise die $FeCl_3$-Lösung zu, bis die Färbung bestehen bleibt. Dann vergleicht man sie mit der nach *A* erhaltenen. Der Nachweis ist positiv, wenn eine burgunder- oder magentarote Färbung im Gegensatz zur gelben nach *A* sich entwickelt hat. Mit der Beobachtung wartet man 5 min nach $FeCl_3$-Zugabe. Im allgemeinen sind die Färbungen beständig.

Modifikation C: Wenn der *B*-Nachweis positiv ist, so wiederholt man ihn mit der Abänderung, daß kein NaOH und nur 1 ml HCl zugesetzt wird. H. Freytag.

Die Bestimmung langkettiger Hydroxamsäuren gründen E. T. Roe und D. Swern[1] auf die Hydrolyse zur betreffenden Carbonsäure und Hydroxylaminhydrochlorid durch einen bekannten Überschuß an wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Titration entweder des HCl-Überschusses oder des entstandenen Hydroxylaminhydrochlorids. Man wägt 0,25 und 0,55 g Probe in einen Jodierkolben, der seitliche Ansätze zur Einführung von Elektroden besitzt, fügt genau 5 ml 1 n Salzsäure und 10 ml 95%igen Äthylalkohol zu und erhitzt unter Rückfluß auf dem Dampfbad 2 Std lang. Ist der zu erwartende Hydroxamsäuregehalt niedriger als 50%, so erhitzt man 4 Std. Dann wäscht man Stopfen und Seitenansätze des Kolbens mit 50 ml destilliertem Wasser. Nach der 1. Methode titriert man mit 0,1 n Natronlauge bis p_H 4 unter Benutzung eines p_H-Meßgeräts. Blindmessung ist erforderlich. Es ergibt sich ein Hydroxamsäuregehalt in % aus (100.A.N.ME)/Einwaage. Darin ist A die Differenz zwischen Haupt- und Blindtitration in ml, N die NaOH-Normalität und ME das Milliäquivalentgewicht der Hydroxamsäure. Das Äquivalentgewicht der Hydroxamsäure entspricht 1000 Einwaage/A.N. Liegen Säuren mit 10 oder weniger C-Atomen nicht vor, so kann das Hydroxylaminhydrochlorid titriert werden anstatt der unverbrauchten Salzsäure (2. Methode). Die Differenz zwischen der Titration bis zu den p_H-Werten 4 und 8 ist äquivalent dem Hydrochlorid und damit der Hydroxamsäure. In vorgenannter Formel entspricht A der erwähnten Differenz in ml.

Nach dem 1. Verfahren liegen die Werte einige Einheiten zu niedrig, nach dem 2. zu hoch, außer es bilden sich Säuren mit 10 oder weniger C-Atomen. Die Genauigkeit von Doppelbestimmungen beträgt gewöhnlich 1%. Der Hauptvorteil der Methode ist in ihrer Einfachheit zu sehen. H. Freytag.

Die fluorometrische Bestimmung von Methylglyoxal beschreiben B. J. Thornton und J. C. Speck jr.[2]. Die Methode beruht auf einer spezifischen Reaktion dieses Aldehyds mit *Chromotropsäure* in konz. Schwefelsäure. Das Kondensationsprodukt zeigt im Bereich von 380–540 mμ in schwefelsauren Lösungen intensive grüne Fluorescenz, die zur Bestimmung benutzt wird. Außer Methylglyoxal reagieren noch Glycerinaldehyd und Dioxyaceton mit dem Reagens in genau der gleichen Weise. Andere Substanzen, ausgenommen jene, die in stark saurer Lösung Methylglyoxal liefern, geben diese Reaktion nicht. Das erwähnte Kondensationsprodukt zeigt einen nicht photochemisch bedingten Fluorescenzschwund. Daher sind für

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1160 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 899 (1950).

die Bestimmung zwei Möglichkeiten gegeben, nämlich die Messung gegen einen Fluorescenz-Standard wie Fluorescein in einem bestimmten Zeitpunkt nach Beendung der Reaktion oder die Messung gegen einen Methylglyoxal-Standard unter den Analysebedingungen.

Formaldehyd, Diacetyl, Xylose, Glucose und Fructose stören. Die beiden ersten Verbindungen liefern eine Purpurfärbung mit Chromotropsäure[1], deren Absorptionsmaxima bei 485 und 570 mμ liegen und die durch Absorption des Fluorescenzlichtes zu niedrigen Werten führen. Reduzierende Zucker ergaben sowohl zu hohe, als auch zu niedrige Werte, je nach der Art ihrer Zersetzung. d-Xylose liefert infolge Umsetzung zu Methylglyoxal zu hohe Werte. d-Glucose verursacht wegen Bildung von Diacetyl oder Formaldehyd zu niedrige Werte. Furfurol, Acetol (Acetylcarbinol), Methyläthylketon, Brenztraubensäure, Milchsäure, Lävulinsäure, Essigsäure, Propionsäure, Aceton, Acetaldehyd, Isobutyraldehyd, Methanol, Äthanol und l-Butanol stören selbst in 1000facher Menge nicht.

Zur Bestimmung des Methylglyoxals benötigt man eine Vergleichslösung mit etwa 1,5 mg/l, die man aus einer Stammlösung durch Verdünnen bereitet. Diese Stammlösung erhält man durch Destillation einer Lösung von 1 g Glycerinaldehyd in 25 ml m Schwefelsäure. Ihr Gehalt wird als Disemicarbazon bestimmt, indem man zu 10 ml der Lösung eine filtrierte Lösung von 1 g kryst. Na-acetat und 1 g Semicarbazidhydrochlorid in 15 ml Wasser zufügt. Man läßt 24 Std stehen, filtriert durch einen Tiegel, wäscht mit einigen Millilitern kaltem Wasser und trocknet bei 110° C. Die Löslichkeit des Disemicarbazons beträgt unter diesen Bedingungen 1,7 mg. Zur Kontrolle kann noch die Methode der Perjodatoxydation und die Fällung als 2,4-Dinitrophenylosazon durchgeführt werden[2].

1 ml der zu prüfenden Lösung mit 0,5—2,0 μg Methylglyoxal vermischt man mit 1 ml einer frisch bereiteten, 2%igen Chromotropsäurelösung in einem 25 ml-Meßkolben mit Glasstopfen. Ebenso verfährt man mit der Standardlösung und mit destilliertem Wasser als Blindprobe. Zu jeder dieser Lösungen setzt man 10 ml eisgekühlter H_2SO_4 (D. 1,84) und kühlt in Eiswasser unter Umschwenken, damit die Temperatur 25° C nicht überschreitet. Dann erwärmt man die Kolben im Wasserbad bei 50° C 5 min lang. Hierauf kühlt man auf Raumtemperatur ab und füllt mit konz. H_2SO_4 zur Marke auf. Die Fluorescenz mißt man im Vergleich zur Standard- und Blindlösung unter Verwendung eines blauen Primär- und eines gelben Sekundärfilters. H. Freytag.

Um Acetol zu bestimmen verwenden A. A. Forist und J. C. Speck jr.[3] die Fluorescenz von 3-Oxychinaldin, das sich bei der Kondensation von Acetol mit o-Aminobenzaldehyd in alkalischer Lösung bildet[4]. Es lassen sich noch Konzentrationen bis zu 0,3 mg im Liter bestimmen. Störend wirkt besonders Diacetyl. In größerem Überschuß stören auch Formaldehyd, Furfurol und Acetaldehyd. Methanol, Äthanol, Aceton, Milchsäure und Lävulinsäure stören selbst in 1000fachem Überschuß nicht.

In einen 25 ml-Meßkolben gibt man 1 ml der zu untersuchenden Lösung mit einem Gehalt von etwa 0,3—6 μg Acetol, ferner 1 ml Reagens und 5 ml 0,2 n Natronlauge. Das Reagens bereitet man durch Lösen von 50 mg o-Aminobenzaldehyd in 25 ml konzentrierter Salzsäure (D 1,19). Neutralisieren unter Kühlung

[1] Eegriwe, E.: Diese Z. **110**, 22 (1937. — Speck, J. C.: Analytic. Chemistry **20**, 647 (1948).

[2] Simon, E., u. C. Neuberg: Biochem. Z. **233**, 479 (1931).

[3] Analytic. Chemistry **22**, 902 (1950).

[4] Vgl. O. Baudisch: Biochem. Z. **89**, 279 (1918); O. Baudisch u. H. J. Deuel: J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1585 (1922).

mit Natronlauge auf p_H 7,0 und Verdünnen mit Wasser auf 250 ml. Ein Blindmuster wird analog bereitet. Die Kolben setzt man verstopft 30 min lang in ein siedendes Wasserbad und kühlt dann schnell auf Raumtemperatur. Zu jeder Lösung fügt man dann 2 ml 0,5 n Salzsäure und 5 ml Pufferlösung von p_H 6,6 nach T. C. McIlvaine[1], verdünnt mit destilliertem Wasser bis zur Marke und mißt die Fluorescenz unter Temperaturkontrolle mit Fluorometer und den für die Vitamin B_1-Bestimmung gebräuchlichen Filtern. Für die Eichkurve (Gerade) genügt die Festlegung von 2 Punkten. H. Zellner.

Eine halbquantitative Farbreaktion auf Milchsäure beschreibt R. A. McAllister[2]. Sie beruht auf der Rot- bis Blaufärbung (je nach der Milchsäuremenge), die entsteht, wenn man 0,1—100 mg Milchsäure in 1 ml Wasser mit 2 ml konz. Schwefelsäure in einem Reagensglas mit Schliffstopfen 2 min im siedenden Wasserbad erhitzt (Acetaldehydbildung?), in Eiswasser abkühlt, mit 3,5 ml 0,018%iger wäßriger Azobenzolphenylhydrazinsulfonsäurelösung A), 1,5 ml aldehydfreiem Äthanol, 5 ml Chloroform und zuletzt 2,5 ml konz. Salzsäure versetzt und kräftig schüttelt, bis die mit der Lösung A gebildete farbige Verbindung vollständig in das Chloroform übergegangen ist. Die Farbe ist von 0,1—0,4 mg Milchsäure rot, von 0,5—1,0 mg purpurrot und über 2,0—100 mg tiefblau. Bei mehr als 100 mg Milchsäure treten Störungen durch braune Polymerisationsprodukte auf.
F. Neumann.

Zur photometrischen Bestimmung von Oxalsäure eignet sich nach R. S. Pereira[3] die von E. Eegriwe[4] angegebene Nachweisreaktion, die darauf beruht, daß man Oxalsäure zu Glykolsäure reduziert und diese dann in eine violett bis violettrot gefärbte Verbindung mit 2,7-Dioxynaphthalin überführt. Die Farbe gehorcht nach Pereira dem Beerschen Gesetz. Das einfache Verfahren wird vor allem für biologische Untersuchungen vorgeschlagen.

Von der 2 n schwefelsauren Lösung der zu prüfenden Oxalsäure bringt man 0,2 ml in ein Rohrchen mit Marken bei 5 und 6 ml, fügt mit einem passenden Glaslöffel 10—15 mg Magnesiumpulver hinzu, verstopft das Röhrchen und läßt es unter öfterem Umschwenken mindestens 15 min lang stehen. Unter Kühlung mit kaltem Wasser gibt man dann aus einer Bürette genau 2 ml Reagenslösung zu (10 mg 2,7-Dioxynaphthalin löst man in 100 ml Schwefelsäure D 1,84 und bewahrt die farblose Lösung in einer dunklen Farbe auf), mischt und taucht das Röhrchen bei außen etwas höherem Niveau in ein kräftig siedendes Wasserbad; durch Gazestreifen verhindert man ein Beschlagen des Röhrchens. Nach etwa 30 min kühlt man und verdünnt den Inhalt unter Umschwenken mit mindestens 11 n Schwefelsäure bis zur Marke (5 oder 6 cm). Unter Zerfall des Magnesiumpulvers entwickelt sich Wasserstoff, die Flüssigkeit wird warm und durchsichtig. In gleicher Weise setzt man eine Vergleichslösung mit bekannter Oxalsäuremenge (0,1 n) und eine Blindprobe an. Die gekühlten Farblösungen mißt man dann photoelektrisch mit Klett-Summerson-Filter Nr. 54. Bei sorgfältiger Arbeitsweise lassen sich noch 2,5 μg Oxalsäure bestimmen. H. Zellner.

Das Kupferverfahren zur Bestimmung der Aminosäuren[5] verbesserten W. A. Schroeder, L. M. Kay und R. S. Mills[6], indem sie das Alkaliphosphat enthaltende

[1] J. of biol. Chem. **49**, 183 (1921); vgl. diese Z. **73**, 135 (1928); **76**, 377 (1929).
[2] Analyst (Lond.) **76**, 238 (1951).
[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 398 (1951).
[4] Diese Z. **89**, 123 (1932).
[5] Vgl. diese Z. **77**, 465 (1929).
[6] Analytic Chemistry **22**, 760 (1950).

Kupferphosphatreagens von C. G. Pope und M. F. Stevens[1] durch eine Aufschlämmung von reinem Kupferphosphat in Boraxpufferlösung ersetzten. Es ließ sich dadurch ermöglichen, von den 19 untersuchten, in der Natur vorkommenden Aminosäuren 12 auf $\pm 1\%$ genau, und Lysin sowie Prolin mit einer nur wenig geringeren Genauigkeit zu bestimmen. Für Leucin, Threonin und Oxyprolin liegen die Werte ziemlich regelmäßig um etwa 2% zu hoch. Histidin und Cystin können nicht bestimmt werden. Zur sicheren Endpunktsbestimmung wird die Deadstop-Methode[2] empfohlen.

Reagens. Man erzeugt durch Einrühren von 20 ml 2,8%iger $CuCl_2 \cdot 2H_2O$-Lösung in 40 ml einer klaren Lösung von 13,7 g $Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O$ in 200 ml Wasser eine Suspension von Kupferphosphat, zentrifugiert 5 min lang, ersetzt die überstehende Flüssigkeit durch die gleiche Menge Boraxpufferlösung von p_H 9,1 (76,4 g gepulverter Borax in 4 Litern Wasser gelöst), zentrifugiert die Suspension wiederum, wäscht durch Dekantieren und füllt endgültig mit frischer Boraxpufferlösung und 6 g festem Natriumchlorid auf 100 ml auf.

Bestimmung. Zu 5 ml der Kupferphosphat-Suspension fügt man in einem 15 ml Zentrifugiergläschen unter Rühren 5 ml der zu prüfenden Aminosäure und schleudert nach 5 min langem Stehen von überschüssigem Kupferphosphat ab. Einen 7 ml-Anteil der Lösung pipettiert man in eine Lösung von 5 g KJ in 32 ml Essigsäurelösung (60 ml Eisessig werden mit 900 ml Wasser verdünnt), und titriert mit 0,005 n Thiosulfatlösung unter Verwendung des Apparates von G. Wernimont und F. J. Hopkinson[3]; die Titration mit Stärke als Indicator gibt in den verdünnten Lösungen wegen des allmählichen Verblassens der Blaufarbe unsichere Werte. Einige Aminosäuren (Leucin, Methionin, Phenylalanin und Tryptophan) geben unlösliche Kupfersalze. In diesen Fällen fügt man der zu untersuchenden Lösung eine bekannte Menge Glycin zu, das die Bildung löslicher Doppelsalze veranlaßt. Die dem zugesetzten Glycin entsprechende Menge Maßflüssigkeit ist vom Gesamtverbrauch abzuziehen. Meist reagiert ein Mol Kupfersalz mit 2 Molen Aminosäure.

H. Zellner.

Die colorimetrische Bestimmung von o- und m-Dioxybenzolen nach H. H. Willard und A. L. Wooten[4] beruht auf der Beobachtung, daß beim Jodieren von m-Dioxybenzol in Anwesenheit von o-Dioxybenzol ein dunkelgefärbtes Additionsprodukt entsteht, das sich in der äquivalenten Menge Aceton mit traubenblauer Farbe löst. Die Farbintensität ist im Bereich von 0—75 Teilen Dioxybenzol je Million dem Gehalt an Meta- oder Orthoverbindung proportional, je nachdem welche von den beiden Verbindungen in der kleineren Menge zugegen ist.

Zur Bestimmung von Resorcin versetzt man 15 ml der neutralen Probelösung, die nicht mehr als 0,75 mg Resorcin enthält, mit 10 ml Essigsäure-Acetatpuffer von p_H 5,7, 10 ml 0,05%iger Brenzcatechinlösung und 15 ml 0,1 n Jodlösung. Nach 1 min titriert man den Jodüberschuß mit Thiosulfat gegen Stärke. Man überträgt die Probelösung in einen 100 ml-Meßkolben, setzt 50 ml Aceton zum Auflösen des Niederschlags zu und verdünnt auf 100 ml mit Wasser. Die Intensität der Färbung mißt man bei 725 mμ und liest den Resorcingehalt aus einer Eichkurve ab. — *Brenzcatechin* ermittelt man in gleicher Weise, nur setzt man entsprechend eine 0,05%ige Resorcinlösung zu. Eigene Eichkurve ist erforderlich. — Die Bestimmung von *Phloroglucin* erfolgt wie bei Resorcin, nur verwendet man einen Puffer von p_H 6,0, besondere Eichkurve ist notwendig.

[1] Biochem. J. **33**, 1070 (1939).
[2] Vgl. diese Z. **89**, 283 (1932); **128**, 313 (1948).
[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **12**, 308 (1940); vgl. diese Z. **125**, 158 (1943).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 670 (1950).

Die Resorcin-Bestimmung ist noch in Gegenwart der 50fachen Menge von o-, m- und p-Kresol, Phenol, o- und p-Phenylphenol, o- und p-tert.-Butylphenol, p-tert.-Amylphenol, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, m- und p-Oxybenzoesäure, Salicylsäure, p-, m- und o-Aminophenol sowie o- und m-Nitrophenol mit einem unter 1% liegenden Fehler möglich. Hydrochinon stört nur bei großem Überschuß. H. Freytag.

Die Bestimmung von Acetophenon in Gegenwart von Aceton beruht nach V. I. Tichonowa[1] auf der Bildung eines bernsteingelben bis gelbgrünen ungesättigten Ketons mit Furfurol in saurer Lösung. Bei einem zu großen Acetonüberschuß wird Furfurol an Aceton gebunden unter Bildung eines gesättigten Diketons. Bei einem molaren Verhältnis von Aceton zu Acetophenon gleich 20 : 1 ist die qualitative Reaktion auf Acetophenon noch genügend deutlich. Bei Verwendung einer 0,001 molaren Furfurollösung kann Acetophenon noch bis zu einer Konzentration von 0,005 Mol ermittelt werden.

Zum qualitativen Nachweis von Acetophenon in Gegenwart von Aceton wird 1 ml der zu prüfenden wäßrigen oder alkoholischen Lösung mit 1 ml 0,001 m wäßriger Furfurollösung und 1 ml konz. wäßriger Alkalihydroxydlösung gemischt. Bei einer hohen Acetophenonkonzentration scheidet dieses in Form einer weißen Emulsion aus, die durch Zugabe von Alkohol gelöst wird. Man erwärmt das Gemisch 5 min bei 40—50° auf dem Wasserbad und löst 1 ml Reaktionsgemisch in 10 ml 60%iger Schwefelsäure. In Gegenwart von Acetophenon tritt eine gelbgrüne Färbung ein. Die saure Lösung kann durch Furfuriliden-Aceton orange gefarbt werden. In diesem Fall wird 1 ml des zu untersuchenden Ketongemisches mit 1 ml 0,001 m Furfurollosung, 1 ml wäßriger 0,050 m Acetonlösung und 1 ml konz. Alkalilösung versetzt.

Die quantitative Bestimmung von Acetophenon erfolgt colorimetrisch nach der Kompensationsmethode. Zur Kompensation werden 2 Lösungen verwendet. Das erste Gemisch (Kontrollgemisch) besteht aus 3 ml 0,002 m wäßriger Furfurollösung, 3 ml Acetophenon-Standardlösung (0,005—0,010 molar), 3 ml der zu untersuchenden Lösung und 3 ml 60%iger KOH-Lösung. Das zweite Gemisch enthält 3 ml 0,002 m waßrige Furfurollösung, 3 ml der zu untersuchenden Lösung, 3 ml Alkohol und 3 ml 60%ige KOH-Lösung. Die Gemische werden 10 min bei 40 bis 50° oder 30 min bei Zimmertemperatur gehalten. Danach löst man 2 ml jedes Gemisches in 20 ml 60%iger Schwefelsäure und colorimetriert. A. Trofimow.

Über weitere Ergebnisse ihrer Untersuchungen der Mohlerschen Reaktion[2] berichten L. Rosenthaler und L. Capuano[3]. Bei der Reaktion auf *Benzoesäure* soll nach J. Deshusses[4] die 2,5-Dinitrobenzoesäure die Trägerin der Reaktion sein. Rosenthaler und Capuano bestätigen dies. Das rotbraune Endprodukt der Mohlerschen Reaktion auf Benzoesäure nach Umsetzung mit Ammoniumsulfid ist 5-Nitro-2-aminobenzoesäure. Bei *Zimtsäure* ist der positive Ausfall der Mohlerschen Reaktion auf Pikrinsäure, daneben sehr wahrscheinlich auch auf 2,5-Dinitrobenzoesäure zurückzuführen. Pikrinsäure ist auch Trägerin der Reaktion auf Salicylsäure[2]. A. Kurtenacker.

Zur Bestimmung komplexer Phthalsäureester zersetzt man die Verbindungen nach D. N. Vaskevic[5] mit Alkalien unter Bildung von Phthalsäuresalzen, welche mit H_2SO_4 zu Phthalsäureanhydrid umgewandelt werden. Das Anhydrid bildet

[1] Ž. prikl. Chim. (J. prakt. Chem.) **23**, 1113 (1950) [Russisch].
[2] Vgl. diese Z. **132**, 222 (1951).
[3] Z. Lebensmittelunters. **92**, 13, 94 (1951).
[4] Pharm. Acta Helv. **21**, 183 (1946).
[5] Ž. anal. Chim. **5**, 354 (1950) [Russisch].

beim Schmelzen mit Resorcin Fluorescein, welches im alkoholischem Medium in sichtbarem Licht eine intensive grüne Fluorescenz gibt und in ultraviolettem Licht gelb leuchtet. — Man verdampft 0,5 ml alkoholische Phthalatlösung mit 0,2 ml 10%iger Natronlauge in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad, trocknet den Rückstand 10—15 min bei 110—120°, befeuchtet nach dem Abkühlen mit 0,4 ml Schwefelsäure (D 1,84), erwärmt den Rückstand auf dem Wasserbad 20 min und trocknet 15—20 min bei 120—130°. Nach Zugabe von 10 mg Resorcin wird 20 min bei 90—100°, 20—25 min bei 130—140° und 10—12 min bei 160—170° erwärmt. Die entstandene klare gelbe Lösung wird mit 2 ml Wasser verrührt, das Gemisch in ein Reagensglas übergeführt und mit 16 ml 10%iger Natronlauge versetzt. Bei Gegenwart von Phthalaten entsteht eine gelbgrüne Fluorescenz. Die Färbung wird in ultraviolettem Licht mit der Färbung von Standardlösungen verglichen. Es ist zweckmäßig, beim visuellem Vergleich mit Standardlösungen mit einem Phthalatgehalt von 0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30 und 0,40 mg/10 ml zu arbeiten. Die Lösungen werden nach Bedarf verdünnt. Die Beobachtung im Ultraviolett erfolgt bei Verwendung von schwarzem Nickelglas zur Filtration der ultravioletten Strahlen. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberlampe. Die Genauigkeit der beschriebenen Methode beträgt 20—25%, die Empfindlichkeit 2—3 μg. A. Trofimow.

Zur quantitativen Bestimmung aromatischer Nitrogruppen mittels Zinn machen C. E. Vanderzee und W. F. Edgell[1] nähere Angaben. Beim Einhalten der Bedingungen, vor allem Versetzen der Nitroverbindung mit nur soviel Methanol als zur Lösung notwendig ist, Kochen mit Zinn mindestens 30 min lang in sauerstoffreier Atmosphäre und Beachtung der Salzsäureendkonzentration von höchstens 0,15 molar lassen sich Genauigkeiten von 0,5% erzielen. Bei einigen Verbindungen treten störende Nebenreaktionen auf, so bei p- und m-Jodnitrobenzol, m-Nitrobenzaldehyd und 1,3,5-Trinitrobenzol.

Etwa 10 g Zinngranalien werden zur Säuberung 10 min lang in einer Lösung aus 50 ml Methanol und 50 ml 0,75 molarer Salzsäure, die 0,5—1 g p-Nitrotoluol enthält, geschüttelt, filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das gereinigte Zinn erhitzt man dann in einem Sinterglastiegel auf 75° und wägt. Sodann bringt man das Zinn zusammen mit 0,2—0,4 g der zu untersuchenden Nitroverbindung und 5—25 ml Methanol (je nach Löslichkeit der Probe) in einen Erlenmeyer-Kolben, setzt einen Rückflußkühler auf und leitet durch diesen Kohlensäure zur Luftverdrängung durch. Hierauf gibt man durch den Kühler 35 ml 0,75 mol Salzsäure zu, ergänzt mit destilliertem Wasser auf 75 ml und erhitzt die Lösung 1 Std lang zu ruhigem Sieden. Darauf spült man das Zinn zusammen mit der Flüssigkeit quantitativ aus dem Reaktionskolben in den gewogenen Sinterglastiegel, wäscht mit Wasser, sodann mit Methanol, trocknet bei 75° und wägt zurück. Aus der Gewichtsdifferenz des verbrauchten Zinns berechnet man die Menge der Nitrogruppe. H. Zellner.

Die endständige Bromdinitromethylgruppe in organischen Verbindungen läßt sich nach K. Klager[2] dadurch bestimmen, daß man Kaliumjodid darauf einwirken läßt und das freigewordene Jod mit Thiosulfat titriert. Nach der Gleichung:

$$R{-}\overset{\displaystyle NO_2}{\underset{\displaystyle NO_2}{C}}{-}Br + 2\,KJ = R{-}\overset{\displaystyle NO_2K}{\underset{\displaystyle NO_2}{C}} + KBr + J_2$$

entspricht 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung 4,996 mg Brom.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 572 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **23**, 534 (1951).

0,2—0,3 g der Bromdinitroverbindung löst man in 25 ml Methanol und fügt ungefähr 2 g Jodkalium hinzu, wodurch sofort Jod in Freiheit gesetzt wird. Nach einigen Sekunden verdünnt man die Mischung mit 25 ml Wasser und titriert Jod mit Thiosulfat in üblicher Weise.

Aus Dibromdinitromethan und Verbindungen mit basischen Aminogruppen entsteht mit Kaliumjodid auch Lauge nach:

$$\begin{array}{l} NO_2 \\ | \\ Br—C—Br \\ | \\ NO_2 \end{array} + 4\,KJ + H_2O = \begin{array}{l} NO_2K \\ | \\ CH \\ | \\ NO_2 \end{array} + 2\,KBr + KOH + 2\,J_2.$$

Man neutralisiert deshalb in diesem Falle zuerst mit verdünnter Schwefelsäure auf p_H 6—7 und titriert erst dann mit Thiosulfat. H. Zellner.

Die Bestimmung primärer, sekundärer und tertiärer aromatischer Amine in ihren Gemischen auf acidimetrischem Wege entwickelten Sidney Siggia, J. Gordon Hanna und Irene R. Kervenski[1] zu einem brauchbaren Verfahren. Man benötigt zur Ausführung ein 1 : 1-Gemisch von Äthylenglykol und Isopropylalkohol, eine n Salzsäure, erhalten durch Verdünnung von konz. Säure mit dem erwähnten Gemisch zu 1 l, Essigsäureanhydrid und über die Bisulfitverbindung gereinigten Salicylaldehyd.

Bestimmung der Gesamt-Amine: Die Einwaage einer Probe mit etwa 0,02 Molen Gesamt-Amine wird aus dem Wägegläschen in einen 150 ml-Becher mit etwas Glykol-Alkohol-Gemisch gespült und dessen Menge auf 50 ml erhöht. Hierauf titriert man mit der n Salzsäure elektrometrisch und trägt die p_H-Werte gegen die verbrauchten Milliliter Säure auf.

Bestimmung der sekundären und tertiären Amine: Man verfährt wie vor, versetzt aber die 50 ml-Lösung mit 5 ml Salicylaldehyd oder mehr, sofern mehr als 0,035 Mole an primären Aminen vorhanden sind. Das Gemisch wird gründlich gerührt, und man läßt es dann bei Raumtemperatur 0,5 Std stehen. Man titriert und berechnet wie vor und erhält die Mole an sekundären und tertiären Aminen je Gramm Probe.

Bestimmung der tertiären Amine: Eine Einwaage mit etwa 0,02 Molen tertiären Aminen wird in ein 20×150 mm Reagensglas eingebracht und in einem Eisbad gekühlt. Unter Umschwenken fügt man langsam 10 ml Essigsäureanhydrid zu. Hierauf läßt man 15 min bei Raumtemperatur stehen und überträgt dann den Inhalt des Reagensglases in einen 150 ml-Becher mittels Glykol-Alkohol-Gemisches, mit dem man das Volumen auf 50 ml bringt. Man titriert und berechnet wie bei den oben erwähnten Verfahren.

Die Bestimmung kann nur wenig gestört werden; basische Verunreinigungen werden bei der Ermittlung der tert. Amine infolge Neutralisation mit Essigsäureanhydrid beseitigt. Wenn die Verunreinigung genügend stark alkalisch ist, so kann man sie titrimetrisch ermitteln und den Wert der sekundären Amine korrigieren. Ammoniak in Gegenwart eines Gemisches von Anilin und Monoäthyl- und Diäthylanilin kann man auf diese Weise zufriedenstellend bestimmen. N, N-di(β-Oxyäthyl)-anilin läßt sich nach dem Verfahren nicht ermitteln, weil die OH-Gruppe verestert wird, was eine Zunahme der Basizität der Verbindung bewirkt. Systeme mit Diphenylamin und Triphenylamin sind von zu schwacher Basizität, um titriert werden zu können. Bei der Bestimmung sek. und tert. Amine verursacht die Pufferwirkung der mit Salicylaldehyd gebildeten Schiffschen Basen eine Herabsetzung der Empfindlichkeit der Titrationskurve. Man vergrößert deshalb den Maßstab für die p_H-Werte, deren Sprung dann deutlicher wird. H. Freytag.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1295 (1950).

Die Bestimmung von Oxin durch Einwirkung von Jod an Stelle des üblichen Broms liefert nach Versuchen von Th. Dupuis[1] keine brauchbaren Resultate. Die besten Werte erhält man in nahezu neutraler Lösung, in welcher ungefähr die theoretisch zu erwartenden 2 g-Atome Jod von 1 Mol Oxin aufgenommen werden (Bildung von 5,7-Dijodoxin). Die Resultate schwanken aber auch unter diesen Umständen beträchtlich. K. H. Lichtenberger.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Über die Bestimmung von Brom und Bromverbindungen in technischen Produkten, Salzlagern, Küstengewässern, organischen Verbindungen und flüchtigen Lösungsmitteln stellte J. Haslam mit Mitarbeitern G. Moses, E. C. Allberry, R. O. Gibson und A. T. Williamson[2] eingehende Untersuchungen an. Von Methoden zur quantitativen Brombestimmung, namentlich *in natürlichen Salzen* mit geringem Gehalt, erwies sich die Methode von I. M. Kolthoff und H. Yutzy[3] als die genaueste. Die Methode leistet auch gute Dienste bei der *Bestimmung des Bromgehaltes von Meerwasser* in Küstennähe bei Hoch- und Niedrigwasser, Spring- und Nippfluten, bei Beeinflussung durch Süßwasserplankton in der Nähe von Flußmündungen usw. Mittels einer Tafel oder einem Diagramm kann der Gesamtsalzgehalt (g/1000 g Seewasser) aus der Dichteablesung mit dem Lactometer und daraus durch Multiplikation mit dem Faktor 1,956 der Bromgehalt des Seewassers in g Brom/m³ mit beträchtlicher Genauigkeit ermittelt werden. — Eine Reihe von weiteren eingehenden Prüfvorschriften von technischen Salzen usw. sind im Original nachzulesen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Chlor in flüssigem Brom pipettiert man 5 ml Probe in 25 ml 0,1 n Kaliumbromidlösung und 50 ml Wasser ein, saugt nach ½stündigem Stehen das überschüssige Brom über zwischengeschaltete Absorptionsflasche mit Natriumcarbonat ab und kocht die letzten Bromspuren aus. Von der auf 200 ml verdünnten Lösung, die das gesamte Chlor enthält, werden 100 ml nach Volhard auf Gesamthalogenid und 50 ml nach Kolthoff-Yutzy auf Brom geprüft; die Differenz ergibt den reinen Chlorgehalt.

Ein nicht zu kleiner Chlorgehalt kann auch potentiometrisch festgestellt werden, indem man etwa 3 g der Bromprobe in 25 ml gesättigter schwefliger Säure einfließen läßt, den SO_2-Überschuß wegkocht, auf 200 ml auffüllt und einen aliquoten Teil der Lösung (25 ml) nach Zugabe von 2,5 g $NaNO_3$ für die Titration mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung nach dem Verfahren von W. Clark[4] verwendet. Bei sehr kleinen Chlorgehalten muß der größte Teil des Broms vor der Titration entfernt werden. Als Elektrode dient die Capillarelektrode nach E. Müller[5] in einer etwas modifizierten Form. Die einen feinen Silberdraht führende, 1 mm weite Capillare ist oben mittels Schliffstopfen und eingekitteter Klemmschraube abgedichtet. Durch einen seitlichen Hahnansatz an der Capillare kann Luft eingelassen oder abgesperrt werden; durch Einstellen der Elektrode in die gesättigte AgBr-Lösung läßt man diese in der

[1] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 472 (1950).
[2] Analyst **75**, 343, 352, 357, 371, 383 (1950).
[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **9**, 75 (1937); vgl. diese Z. **113**, 452 (1938).
[4] J. Chem. Soc. **1926**, 749.
[5] Z. physik. Chem. **135**, 102 (1928).

Capillare bei geöffnetem Hahn etwa 5 cm hochsteigen, schließt dann den Hahn, nimmt die Capillare aus der Lösung und spült sie ab, worauf erst jetzt die 2. Elektrode mit ihrer Spirale auf die Capillare der 1. Elektrode aufgeschoben wird; ein geeigneter Halter für beide Elektroden ist angegeben. Zur Herstellung der gesättigten AgBr-Lösung werden 90 ml 0,01 n Kaliumbromidlösung mit 6 ml 0,02 n Silbernitratlösung und 6 g Natriumnitrat im Mischzylinder geschüttelt; nach Absetzen des Niederschlags wird die klarfiltrierte überstehende Lösung verwendet.

Mit entsprechender Anpassung läßt sich die KOLTHOFF-YUTZYsche Methode auch für Bromuntersuchungen in der *Atmosphäre*, in *organischen Verbindungen, biologischen Flüssigkeiten* usw. verwenden. *Harn* wird z. B. mehrmals alkalisch eingedampft, der Rückstand auf 300° erhitzt und erschöpfend ausgelaugt; das neutralisierte Filtrat wird der weiteren Prüfung auf Brom unterworfen. — *Zur Behandlung flüchtiger Bromverbindungen* kann der in Abb. 1 wiedergegebene Apparat dienen. Aus doppelttubuliertem Vorratsgefäß, das die flüchtige Bromprobe enthält, wird die zur Bestimmung benötigte Menge mittels Preßluft in das dicht angesetzte Pyknometer (Wägepipette) hinübergetrieben, das nach Verwerfen des ersten Flüssigkeitsanteils an den Enden mit Kappen verschlossen und abgenommen wird. Das Übertreiben mit Preßluft geschieht über den am anderen Tubus angesetzten „Präsaturator", in dem die Luft mit Bromdampf der Probe gesättigt wird. Für die Bestimmung wird die gefüllte Wägepipette *A*, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, mit dem Kolben *B* verbunden. Durch das Trichterrohr *C* wird zuerst mit genügend Wasser und schließlich mit wenig Kaliumjodidlösung der Inhalt der Wägepipette übergespült. Der ringförmige Flüssigkeitsverschluß *D* enthält etwas Kaliumjodidlösung; bei entsprechender Drehung des Stopfens kann durch eine enge Bohrung Luft aus dem Kolben nach außen durch die Sperrflüssigkeit entweichen. Nach beendigter Überführung der Probe läßt man auch die Sperrflüssigkeit nach Drehen des Stopfens zu einer zweiten geräumigen Bohrung in den Kolben fließen.

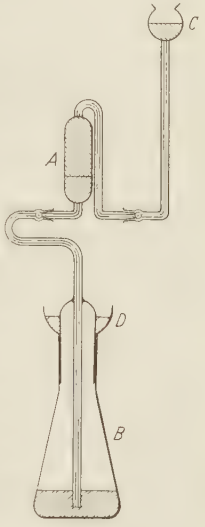


Abb. 1.

H. ZELLNER.

Für die Analyse von Schwerspat arbeitete SILVE KALLMANN[1] ein Verfahren aus, bei dem das Barium von allen andern Elementen, einschließlich Strontium, durch eine Mischung von Salzsäure und Butylalkohol abgetrennt wird.

1,0000 g Substanz wird mit etwa 8 g Kaliumcarbonat im Platintiegel geschmolzen. Säurelösliche Bariumsalze werden in einer getrennten Probe bestimmt. Nach dem Kühlen wird der Schmelzkuchen in einem Becherglas oder, wenn eine Siliciumbestimmung nötig ist, in einem Platin- oder Nickelgefäß mit 200 ml heißem Wasser ausgelaugt. Man filtriert durch ein 11-cm-Filter, das noch etwas Filterpapierbrei enthält, und wäscht 10mal mit heißer 2%iger Kaliumcarbonatlösung und 2mal mit kaltem Wasser. Das Filtrat (Filtrat I) kann zur Kieselsäure- oder Aluminiumbestimmung dienen. Der Niederschlag wird in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung durch das ursprüngliche Filter filtriert. Man wäscht mit heißer verdünnter Salzsäure und bewahrt den Niederschlag (Niederschlag I) zur Kieselsäurebestimmung auf. Die Lösung, Barium, Strontium, Calcium, Eisen, Magnesium und einen Teil des vorhandenen Siliciums und Aluminiums enthaltend, wird eingedampft

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1145 (1949).

und die Kieselsäure entwässert. Man nimmt mit heißer verdünnter Salzsäure auf, kocht und filtriert. Der Niederschlag (Niederschlag II) wird für die Kieselsäurebestimmung aufbewahrt. Wenn eine Kieselsäurebestimmung nicht erforderlich ist, kann die Filtration unterlassen werden; es muß dann aber am Ende das Bariumchlorid auf Kieselsäure geprüft werden (durch Auswaschen des Tiegels mit heißem Wasser und Wägen des Tiegels nach dem Trocknen).

Bestimmung von Barium: Man verdampft die Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in 5 ml warmem Wasser (60–70 °), fügt unter dauerndem Rühren 55 ml 12 n Salzsäure hinzu, erwärmt auf 75° C, versetzt mit 15 ml n-Butylalkohol, kühlt auf 20° C ab, sammelt das ausgeschiedene Bariumchlorid in einem gewogenen Gooch-Tiegel, wäscht 6—8mal mit je 1—2 ml einer Mischung (4:1) von 11,0 n Salzsäure und n-Butylalkohol, trocknet zuerst 1 Std bei 110° C, dann 15 min bei 350° C und wägt nach dem Abkühlen im Exsiccator als $BaCl_2$. Zu dem Gewicht werden 2,0 mg als Korrektur für die Löslichkeit von Bariumchlorid in 75 ml der Mischung von Salzsäure und Butylalkohol zugeschlagen. Da in Schwerspäten nur wenige Prozente Strontium vorliegen, braucht eine Mitfällung von Strontiumchlorid nicht befürchtet zu werden.

Bestimmung von Strontium: Das Filtrat von Bariumchlorid wird zur Trockne eingedampft, mit 5 ml Wasser, 1 ml Salpetersäure und 3 ml Überchlorsäure versetzt und wieder zur vollständigen Trockenheit eingedampft (Temperatur nicht über 180°!). Man löst durch Kochen in 5 ml n-Butylalkohol und fällt das Strontium mit 5 ml 20%iger Chlorwasserstofflösung in Butylalkohol. Nach Abkühlen wird durch einen trockenen Gooch-Tiegel filtriert und 6—8mal mit je 1 ml 10%iger Chlorwasserstofflösung in Butylalkohol gewaschen. Filtrat II wird aufbewahrt zur Bestimmung von Calcium, Eisen, Magnesium und Aluminium. Der Niederschlag im Gooch-Tiegel wird in heißem Wasser gelöst und das Strontium als Sulfat oder Carbonat gefällt. Das Schlußergebnis wird mit Rücksicht auf die Löslichkeit des Bariumchlorides korrigiert, indem man 2,0 mg von dem Gewicht des Strontiumchlorids abzieht.

Bestimmung von Silicium: Man säuert Filtrat I mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf, erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht mit heißem Wasser (Niederschlag III). Das Filtrat wird für die Aluminiumbestimmung aufbewahrt (Filtrat III). Die Niederschläge I, II und III werden gemeinsam im Platintiegel geglüht und nach Abkühlen im Exsiccator ausgewogen.

Bestimmung von Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium: Man verdünnt Filtrat II mit einem Drittel seines Volumens Wasser, verdampft zur Trockne, fügt zum Rückstand 5 ml Wasser, 2 ml Salpetersäure und 5 ml Schwefelsäure und erhitzt auf einer Heizplatte wieder zur Trockne. Nach Lösen in verdünnter Salzsäure wird Filtrat III zugegeben. Eisen und Aluminium werden mit Ammoniak gefällt und dann wie üblich getrennt. Calcium wird im ammoniakalischen Filtrat als Oxalat gefällt, und im Filtrat vom Calciumoxalat wird Magnesium als Magnesium-Ammonphosphat bestimmt. U. Feldmann.

Zur Bestimmung von freier Salpetersäure in Aluminiumnitratlösungen verwenden W. J. Blaedel und J. J. Panos[1] das Oxalatverfahren, für welches die günstigsten Bedingungen ermittelt werden. Bei diesem Verfahren wird Aluminium durch Zugabe von Kaliumoxalat komplex gebunden, die freie Säure kann dann mit Lauge titriert werden. Das Titrationsende, das die Autoren mit p_H-Meter feststellen, erkennt man in mit Kaliumoxalat gesättigter Lösung am schärfsten. Ist der Säuregehalt größer als 0,01 Äquivalente, so neutralisiert man vor der Oxalatzugabe unvollständig mit bekannter Laugenmenge, was aber unnötig ist,

[1] Analytic. Chemistry **22**, 910 (1950).

wenn der Aluminiumgehalt des Musters unter 0,02 Mol beträgt. Es lassen sich auch basische Aluminiumnitrate bestimmen dadurch, daß man zuerst eine gemessen Menge Säure hinzufügt, deren Überschuß wie oben titriert und die Differenz auf die Basizität umgerechnet wird. Die Methode ist nach den Versuchen der Verfasser genauer als das Fluoridverfahren[1], dessen Nachteile auseinandergesetzt werden.

Ausführung: Man verdünnt die zu untersuchende Lösung, die höchstens 1,5 g Aluminium und höchstens 0,6 g Salpetersäure enthalten soll, mit ausgekochtem, CO_2-freiem Wasser auf rund 100 ml. Lösungen mit höherem Gehalt verdünnt man noch mehr, um spätere Niederschlagsbildung zu vermeiden oder man nimmt eine kleinere Einwaage. Man kühlt dann in Eis auf 10° oder darunter, gibt 50—70 g festes Kaliumoxalat in Anteilen von 15—20 g aus einem Meßzylinder unter Rühren zu, bis die Lösung gesättigt ist und nach plötzlichem Ansteigen des p_H-Wertes durch weiteren Zusatz keine p_H-Änderung mehr bewirkt wird. Die Lösung wird nun mit 0,5 n Natronlauge titriert und der Endpunkt mit p_H-Meßgerät in üblicher Art festgestellt. Vor jeder p_H-Ablesung wartet man 1 min nach dem Laugenzusatz zum Erreichen des Gleichgewichts. Der Endpunkt liegt unter den hier eingehaltenen Bedingungen bei p_H 6—7. Temperaturerhöhungen auf etwa 15° verursachen keinen merklichen Fehler. Der Blindwert der Reagenzien wird ermittelt, indem man das austitrierte Muster mit etwa 1 ml Standardsäure wieder ansäuert, mit 100 ml Wasser verdünnt, dieselbe Menge Oxalat zusetzt wie vorher und den Endpunkt mit Lauge feststellt. Die Differenz zwischen der 1. und 2. Titration ergibt den Blindwert. H. Zellner

Zur Gehaltsbestimmung von Eisenoxydrot, Ocker und ähnlichem Material entwickelte H. Flaschka[2] eine besonders für Betriebslaboratorien geeignete Mikromethode. Er verwendet zur titanometrischen Bestimmung der zu prüfenden Eisenlösungen eine aus Mikrobürette und anschließendem Reduktor kombinierte „R-Bürette“[3], wodurch das Arbeiten in inerter Atmosphäre erspart wird und die Titanlösung immer im dreiwertigen Zustand erhalten wird; durch reichliche Zugabe von Ammoniumsulfat stabilisiert man die Titan(III)-lösung gegen Luftsauerstoff. Über dem Ablaufhahn des Reduktors (vgl. Abb. 1, S. 199) befindet sich eine Schicht Glaswolle; darüber füllt man zu einem Drittel des Inhalts Titanlösung ein und läßt Bleipulver bis zur Höhe von 15 cm einrieseln. Das Pulver bereitet man, indem man Zinkstangen in mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte Lösungen von Bleiacetat oder -nitrat taucht, den abgeschiedenen lockeren Klumpen von Blei erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol dekantierend wäscht, bei 110° trocknet und in der Reibschale pulvert. Zum Konzentrationsausgleich läßt man vor Gebrauch 50 ml Titanlösung durch den Apparat laufen.

Lösungen: Genau 0,01 normale Titanlösung bereitet man durch Auflösen von 0,3995 g reinem TiO_2 in einem Gemisch von 3 ml Flußsäure und 1 ml konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme, Eingießen der abgekühlten, mit Wasser verdünnten Lösung in ein Gemisch von 125 ml konzentrierter Salzsäure und 40 g Ammoniumsulfat und Auffüllen im 500 ml-Meßkolben zur Marke. Zur Herstellung der 0,01 n Eisen(III)-standardlösung löst man 3,921 g Mohrsches Salz in Wasser unter Zusatz von 50 ml konzentrierter Salzsäure und einigen ml starkem Wasserstoffperoxyd auf, zersetzt das überschüssige Oxydationsmittel durch Sieden und füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf. Zur Titerstellung mißt man 5—10 ml der Standardeisenlösung in ein 50 ml Kölbchen ab, erwärmt auf 40—50° und titriert nach Zusatz

[1] Vgl. T. Eder, diese Z. **119**, 399 (1940).
[2] Fette u. Seif. **52**, 681 (1950).
[3] Vgl. diese Z. **134**, 199 (1951).

einiger Tropfen 10%iger Rhodanidlösung aus der R-Bürette bis zum Verschwinden der Rotfärbung.

Zur Analyse übergießt man 5—10 mg Probe im 50 ml-Kölbchen mit 1—2 ml konzentrierter Salzsäure, erhitzt zum Sieden, verdünnt nach Lösung mit Wasser, stellt auf 40—50° ein und verfährt wie bei der Titerstellung. Unlöslich bleibende Anteile wie Silicate, Bariumsulfat usw., die nach Lösung des Eisens rein weiß erscheinen, stören nicht. H. ZELLNER.

Zur Bestimmung von Kupfer in Mischfutter verwenden H. W. BERKHOUT und N. GOOSSENS[1] ein colorimetrisches Verfahren, das sich auf die Bildung einer gelbgefärbten Komplexverbindung des Kupfers mit CS_2 und Triäthanolamin gründet[2]. Das Verfahren ist im p_H-Bereich 4,0—5,5 brauchbar; Ca, Fe, Mn, Mg, P_2O_5 stören nicht, Al stört in Anwesenheit von Phosphat infolge Niederschlagsbildung ($AlPO_4$), Co stört durch seine Farbe. Die Co-Störung kann mit Dimethylglyoxim behoben werden.

Ausführung: Man verascht 5 g Mischfutter im Platintiegel im Muffelofen bei 475°, überträgt die Asche in einen Kolben von etwa 25 ml Inhalt, erhitzt hier mit 3 ml Schwefelsäure-Perchlorsäure (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 2 Vol. $HClO_4$[D 1, 12]), bis die Perchlorsäure verdampft ist und die Schwefelsäure sich längs der Kolbenwand kondensiert. Man überspült in einen 50 ml-Meßkolben, füllt mit Cu-freiem Wasser zur Marke auf und filtriert. 5 ml Filtrat werden in einem 10 ml-Meßkolben mit 1 ml 4,5%iger Natriumhexametaphosphatlösung und tropfenweise mit Ammoniaklösung bis zur bleibenden Rotfärbung von Phenolphthalein versetzt. Dann gibt man 1 ml 2,5%ige Hydrazinsulfatlösung, 1 ml Pufferlösung (20 g Eisessig + 10 g Natriumacetat mit Wasser auf 100 ml ergänzt), 0,5 ml Reagenslösung und 0,5 ml Hexametaphosphatlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt die Extinktion nach 10—60 min mit Blaufilter gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe. Der Kupfergehalt wird einer mit 0—300 μg Cu aufgestellten Eichkurve entnommen.

Reagenslösung: Man mischt eine Lösung von 4 g Triäthanolamin in 200 ml Wasser mit einer Lösung von 1 ml CS_2 in 200 ml Methanol und läßt vor Benutzung 1 Tag stehen. Das Reagens ist mehrere Tage haltbar. A. KURTENACKER.

Eine Methode zur betriebstechnischen Bestimmung von Naphtholen und Diazobasen beschreibt F. GASSER[3]. Das Verfahren beruht auf der Umsetzung von Diazobasen mit KJ, wobei Stickstoff frei wird. Indirekt läßt sich so auch ein Naphthol ermitteln, indem eine bestimmte Menge mit einer Diazobase gekuppelt und ihr Überschuß nach dem gleichen Prinzip gasvolumetrisch gemessen wird. — Der Verfasser verwendet hierzu einen 300 ml-ERLENMEYER-Schliffkolben mit seitlichem Ansatzrohr und aufgesetzter Bürette, die über dem Absperrhahn 25 ml Volumen besitzt. Das Ansatzrohr schließt man mit Gummischlauch an die Gasbürette. Temperaturgleichheit während der Prüfung ist erforderlich und leicht erzielbar. Den Kolben beschickt man mit 10 ml einer 25%igen KJ-Lösung und setzt die Bürette an. Nach Einstellung auf gleiches Niveau und Ablesung des Flüssigkeitsstandes läßt man aus der Bürette 10—20 ml Prüflösung zufließen. Das Niveaugefäß senkt man gemäß der N_2-Entwicklung. Sie ist nach 5 min beendet, der Wärmeaustausch vollzogen. Vom entwickelten Gasvolumen ist das Volumen der Prüflösung abzuziehen. Bei Prüfreihen, die unter verschiedenen Druck- und Temperaturverhältnissen ausgeführt wurden, ist Reduktion der Volumina auf Normalbedingungen erforderlich.

---

[1] Chem. Weekblad **46**, 166 (1950).

[2] W. C. WOELFEL (Analytic. Chemistry **20**, 722 [1948]) verwendete bereits CS_2 und Diäthanolamin zur colorimetrischen Kupferbestimmung.

[3] Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 206 (1950).

Bei Naphthollösungen trennt man den gebildeten Niederschlag des Farbstoffs durch Zentrifugieren oder Filtrieren ab und unterwirft einen aliquoten Teil der Lösung der geschilderten Messung. Die Naphtholmenge ergibt sich aus der Differenz der N_2-Werte vor und nach der Kupplung. Am besten eignen sich zu dieser Bestimmung die stabilisierten Diazobasen Echtscharlachsalz GG und R sowie Echtrosasalz GL. Eine Korrektur wegen des beim Schütteln frei gewordenen CO_2 ermöglicht ein Blindversuch. Notwendig ist dies jedoch nicht. — Die Bestimmungsmethode ist für alle Naphthole, dagegen auf einfache Weise nur für eine beschränkte Anzahl von Diazobasen anwendbar. H. Freytag.

Eine absorptiometrische Bestimmung von Acenaphthylen beschreiben M. Kaufman und A. F. Williams[1]. Die von Verkokungsteer stammenden Rohprodukte werden zweckmäßig von störenden Begleitstoffen (Acenaphthen, Chalcacen, 1,8-Dimethyl- bzw. α-monomethylnaphthalin, Naphthalin usw.) durch Umkrystallisieren aus Alkohollösung, Bildung des Pikrats aus Benzollösung und Chromatographieren mit Aluminiumoxydsäule gereinigt. Man eluiert dann mit Leichtpetroleum und mißt das orangerote Reinprodukt in Toluollösung im Absorptiometer im Licht der Hg-Lampe mit Ilford-Violettlfilter Nr. 601. Der Gehalt wird nach Eichkurve festgestellt. Die erhaltenen Werte sind auf $\pm 1\%$ genau.
H. Zellner.

Zwei Verfahren für die spektralphotometrische Bestimmung von Natriumpentachlorophenolat werden von G. R. Wallin[2] beschrieben. Bei der Kupfermethode überführt man die Natriumverbindung in das Kupfersalz und setzt dieses mit Kaliumferrocyanid um. Der Zeitbedarf wird mit 15 min, der maximale Fehler mit -4% angegeben.

Die Probe, die etwa 10, maximal 15 mg des Pentachlorophenolats enthalten soll, wird mit 20 ml 1%iger $CuSO_4$-Lösung geschüttelt. Man filtriert, wäscht den Rückstand auf dem Filter gründlich mit Wasser, löst mit 50 ml 70%igem Isopropylalkohol, den man mit 3 Tropfen 0,67 n Schwefelsäure angesäuert hat, in einen 100 ml-Meßkolben und wäscht mit etwas Wasser nach. Man vermischt mit 5 ml 1%iger $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung und füllt auf. Nach genau 5 min bestimmt man die Extinktion bei 415 mμ, nachdem man das Instrument mit Wasser auf die Nullage eingestellt hat. — Andere Phenole geben dieselbe Reaktion.

Die weniger gut brauchbare Methylenblaumethode beruht auf der Bildung eines blau gefärbten, in Chloroform löslichen Komplexes bei p_H 10,9. Die Farbintensität gehorcht dem Beerschen Gesetz, das Absorptionsmaximum liegt bei 600—640 mμ. Man mißt im photoelektrischen Colorimeter gegen eine Blindlösung.

Beide Verfahren können zur Bestimmung von Natriumpentachlorphenolat in Textilien, im Holz usw. dienen, aus denen man den Körper mit Wasser, Alkohol, Aceton oder Benzol extrahieren kann. H. Mesech.

Eine Abänderung der A. O. A. C.-Methode zur Bestimmung von Carotin in Alfalfa schlagen C. R. Thompson und E. M. Bickoff[3] vor. Sie ersetzen die Heißextraktion durch eine Kaltextraktion, verändern die Adsorbentien und die Mengen an Eluat und erhalten dadurch höhere Werte. Sie gehen im einzelnen folgendermaßen vor:

Eine Probe von 1—2 g wird über Nacht in einem 100 ml-Kolben mit 30 ml einer Mischung von 3 Teilen Aceton und 7 Teilen Petroläther (Skellysolve B) bei Zimmertemperatur extrahiert. Der Extrakt wird auf 100 ml mit Petroläther

[1] Analyst (Lond.) **76**, 109 (1951).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1208 (1950).
[3] J. Assoc. off. agricult. Chemists **34**, 219 (1951).

verdünnt. 5 ml dieser Lösung werden an einer Säule von 12 mm Durchmesser und 40 mm Länge aus einer Mischung von gleichen Teilen MgO und Filterhilfe („Filter aid", offenbar Cellulose) chromatographiert. Das Carotin wird mit einer Mischung von 1 Teil Aceton und 9 Teilen Petroläther eluiert, bis 25 ml in einem Meßkolben aufgefangen sind. Die Extinktion wird bei 440 mμ gemessen. L. Acker.

Über Mikromethoden zur Untersuchung von Gemälden berichtet H. Malissa[1] ausführlich. Der Kern der Arbeit ist ein mikrochemischer Trennungsgang, der folgende Bestandteile umfaßt: Hg, Bi, As, Ni, Fe, Cr, Mn, Sn, Zn, Al, Pb, Sb, Cu, Co, Cd, Ca, Ba, SO_4, SiO_2. Die Farbpartikelchen, denen durch Extraktion das Bindemittel entzogen wurde, werden mit 0,5 ml konzentrierter Salzsäure und 2 ml Bromwasser behandelt. Die Lösung engt man auf etwa 0,3 ml ein, verdünnt mit 1 ml doppelt destilliertem Wasser und trennt von einem Rückstande gegebenenfalls durch Zentrifugieren. In dieser Lösung prüft man durch Tüpfelmethoden direkt auf: Hg mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin unter Na_3PO_4-Zusatz (zur Maskierung von Cu); Bi mit Seignettesalz + Bleiacetat + Natriumstannit (Hg ist vorher durch Glühen aus der Lösung zu entfernen); As, das als $Mg(NH_4)AsO_4$ abgeschieden und geglüht wird, mit salzsaurem $SnCl_2$; Ni mit Dimethylglyoxim unter Zusatz von H_2O_2, Seignettesalz und Na_2CO_3; Fe mit $K_4[Fe(CN)_6]$, (bei Gegenwart von Cu ist vorher KJ und $Na_2S_2O_3$ zuzusetzen); Cr nach Augusti[2] oder mit der Soda-Salpeter-Schmelze; Sn nach Reduktion mittels Zn und HCl, zentrifugieren, mit Kakothelin. — Ein Teil der obigen Lösung wird tropfenweise mit 25%iger NaOH bis zur bleibenden Fällung und weiteren 5—6 Tropfen versetzt, 1 min gekocht, abgekühlt und zentrifugiert. In der überstehenden Lösung weist man durch Tüpfelreaktionen nach: Zn mit Dithizon oder bei Anwesenheit von Pb nach Augusti[1]; Al mit Morin in essigsaurer Lösung; Pb mit KCN + $(NH_4)HS$; Sb mit Rhodamin B. — Der mit NaOH erhaltene Niederschlag wird mit wenigen Tropfen konzentrierter HCl gelöst, die Lösung mit konzentriertem NH_3 gefällt und zentrifugiert. In dieser Lösung weist man nach: Cu mit Benzoinoxim; Co mit α-Nitroso-β-Naphthol + Natriumacetat nach Zusatz von HCl + KJ + Na_2SO_3; Cd mit $(NH_4)HS$ in Gegenwart von KCN. — Der Rückstand von der HCl-Br-Behandlung, der Pb, Ba, Ca, SO_4 und SiO_2 enthalten kann, wird zum Teil auf bekannte Weise analysiert. SiO_2 wird mit $(NH_4)_2MoO_4$ + HNO_3 behandelt, die abzentrifugierte Lösung schwach erwärmt, nach dem Erkalten mit Oxalsäure versetzt und mit Benzidin und Natriumacetat nachgewiesen. SO_4'' identifiziert man mit HNO_3 + Quecksilberacetat[3]. Gelingen die einzelnen Nachweise infolge zu geringer Konzentration der betreffenden Elemente nur undeutlich, kann man sich der Acroreaktionen nach Skalos[4] bedienen. Die Originalarbeit enthält viele Einzelheiten der Probenahme, der Analysenvorbereitung, der Bewertung der Analysenergebnisse, auf die hingewiesen sei. H. Mesech.

---

[1] Mikrochemie (Wien) **35**, 34 (1950).

[2] S. Augusti: Mikrochemie **17**, 7 (1935); vgl. diese Z. **104**, 290 (1936).

[3] Die angeführten Nachweisreaktionen sind vorwiegend den beiden bekannten Werken von F. Feigl entnommen.

[4] G. Skalos: Mikrochemie **31**, 263 (1943); H. Malissa: Mikrochemie **34**, 393 (1949); vgl. diese Z. **130**, 420 (1949/50).